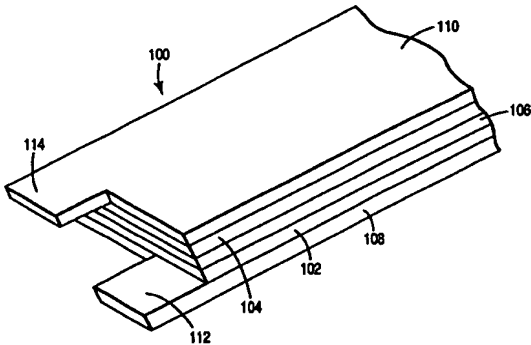


PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| (51) International Patent Classification ⁶ : H01M 4/02, 10/40 | A1 | (11) International Publication Number: WO 99/19924 (43) International Publication Date: 22 April 1999 (22.04.99) |
| (21) International Application Number: PCT/US98/03063 (22) International Filing Date: 19 February 1998 (19.02.98) (30) Priority Data: 08/948,573 10 October 1997 (10.10.97) US (71) Applicant: MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY [US/US]; 3M Center, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). (72) Inventors: LOCH, Robert, B.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). LARSON, James, M.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). FREDERICKSEN, Brian, D.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). (74) Agents: PASTIRIK, Daniel, R. et al.; Minnesota Mining and Manufacturing Company, Office of Intellectual Property Counsel, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). | | (81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>With international search report.</i> |
| (54) Title: BATTERIES WITH POROUS COMPONENTS | | |
|  | | |
| (57) Abstract <p>Approaches are described for producing porous, polymer electrodes with good characteristics for incorporation into polymer batteries. Two preferred processes are presented. The polymer electrodes can be subjected to additional processing to increase their porosity and electrical conductivity. The polymer electrodes preferably are incorporated into a polymer battery where the components are laminated together.</p> | | |

공개특허 제2001-15733호(2001.02.26) 1부.

[첨부그림 1]

특 2001-0015733

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

| | | |
|---|--|--|
| (51) Int. Cl. H01M 4/02 | (11) 공개번호 (43) 공개일자 | 특 2001-0015733 2001년02월26일 |
| (21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제 출원일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원출원일자 (81) 지장국 | 10-2000-7003887 2000년04월10일 2000년04월10일 PCT/US1998/03063 1998년02월19일 AP:ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 잠바브웨 가나 감비아 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐 스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기니 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이 잔 보스니아-헤르체고비나 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루 지아 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민 국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크 메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 바 베이도스 인도네시아 가나 감비아 기네비소 시에라리온 유고슬라비아 | (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자 WO 1999/19924 1999년04월22일 |
| (30) 우선권 주장 (71) 출원인 (72) 발명자 | 08/948,573 1997년10월10일 미국 (US) 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캄파니 스프레이그 로버트 칠터 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3층 센터 로호로베르트비 미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427 할슨제임스앤 미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427 프레데릭스브리안디 미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427 김승호, 나영환 | |
| (74) 대리인 | 김승호, 나영환 | |

심사관: 없음

(54) 다공성 성분을 보유한 배터리

요약

중합체 배터리에 주입하기 위한, 우수한 특성을 가진 다공성 중합체 전극의 제조 방법을 기재하고 있다. 중합체 전극은 그것의 다공성 및 전기 전도성을 증가시키기 위해 추가의 처리를 받을 수 있다. 중합체 전극은 성분들이 함께 적용된 중합체 배터리에 주입되는 것이 바람직하다.

도표

도1

명세서

기술분야

본 발명은 중합체 전극 및 배터리에 관한 것이다.

배경기술

이동성이 증가되고 기술적으로 향상된 사회에서, 배터리는 보다 중요한 역할을 하고 있다. 재충전가능한, 다시 말해 2차적인 배터리의 중요성은 셀룰러 폰, 휴대용 컴퓨터 등의 사용에 기인하여 특히 급속도로 증가하고 있다. 증가된 배터리 사용과 함께, 1회의 충전으로 더 장기간의 사용과 같은 향상된 수월 성능을 가진 배터리에 대한 요구가 증가되고 있다. 배터리는 물상 이동의 목적으로 사용되므로, 크기 및 중량에 대한 고려도 중요하다.

본 발명의 상세한 설명

제1의 측면에서, 본 발명은 적층(laminate)을 포함하는 배터리에 사용하기에 적합한 물질을 특징으로 하는데, 상기 적층은

(a) 제1 중합체 전극과 제2 중합체 전극 사이에 있는 다공성 중합체 분리기(separator)로서, 상기 하나 이상의 전극은 다공성 중합체 매트릭스를 포함하며, 상기 하나 이상의 전극은 약 200 내지 약 0.1 옴-cm의 저항을 가지는 다공성 중합체 분리기, 및

(b) 리튬염 전해질을 포함한다.

제1 중합체 전극 및 제2 중합체 전극은 다공성 중합체 매트릭스를 포함할 수 있다. 다공성 중합체 매트릭스는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 불소화 폴리비닐리덴을 포함할 수 있다. 다공성 중합체 매트릭스는 열가소성 중합체, 전기 전도성 입자 및 산화환원(redox) 활성 입자를 포함할 수 있는데, 상기 산화환원 활성 입자 및 전기 전도성 입자는 화학적으로 구별된다. 다공성 중합체 매트릭스는 폴리올레핀을 포함할 수 있다. 전해질은 액체 조성을 또는 겔 조성을 포함할 수 있다.

일반적으로, 전극 중 하나는 음극(cathode) 활성 물질을 포함하고 다른 전극은 양극(anode) 활성 물질을 포함한다. 중합체 전극 중 하나 이상이 전기 전도성 입자를 약 2 내지 약 12 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 전극 중 하나 이상이 수은 공극측정기에 의해 측정되었을 때, 약 0.01 μ m 내지 약 5 μ m의 기공(pore) 크기 분포를 가지는 것이 바람직하다. 물질은 한 쌍의 전류 콜렉터를 포함하는데, 상기 콜렉터 중 하나가 상기 각각의 전극과 전기적으로 접촉하고 있다.

다른 측면에서, 본 발명은 중합체 화합물 및 약 2 중량% 내지 약 15 중량%의 전도성 입자를 포함하는 다공성 중합체 전극을 특징으로 하는데, 상기 전극은 약 20 내지 약 60%의 공극 부피를 가지며 5-미크론의 최대 기공 크기를 가진다. 다공성 중합체 전극은 리튬 이온 활성 물질을 포함할 수 있다. 다공성 중합체 전극은 약 60% 이상의 리튬 이온-음극 활성 물질 또는 약 60% 이상의 리튬 이온-양극 활성 물질을 포함할 수 있다. 다공성 중합체 전극은 다공성 중합체 조성물 중에 매립된 전도성 전류 콜렉터를 더 포함할 수 있다.

다른 측면에서, 본 발명은 다음을 포함하는 다공성 중합체 음극을 특징으로 한다:

(a) 중합체 화합물;

(b) 음극-활성 물질을 포함하는 전기 절연성 또는 반전기 전도성 입자 약 60 내지 약 94 중량%; 및

(c) 전기 전도성 입자 약 1 내지 약 15 중량%.

전기 전도성 입자는 전기 전도성 탄소를 포함할 수 있다. 다공성 중합체 음극은 전기 전도성 입자를 약 5 내지 약 12 중량% 포함할 수 있다.

다른 측면에서, 본 발명은 다음을 포함하는 절연성의 다공성 중합체 양극을 특징으로 한다:

(a) 중합체 화합물;

(b) 양극 활성 물질을 포함하는 입자 약 60 내지 약 94 중량%; 및

(c) 양극 활성 물질과 화학적으로 구별되는 전기 전도성 입자 약 1 중량% 이상.

전기 전도성 입자는 흑연 이외의 탄소를 포함할 수 있다. 양극 활성 물질은 흑연을 포함할 수 있다.

다른 측면에서, 본 발명은 중합체, 산화환원 활성 입자, 산화환원 활성 입자와 화학적으로 구별되는 전기 전도성 입자, 및 상 전이를 일으키기 위한 용해도의 희석제(diluent)의 용융 혼합물을 포함하는 다공성 중합체 전극의 제조 방법을 특징으로 하는데, 여기서 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-퍼플루오로-에테르) 또는 불소화 폴리비닐리덴을 포함한다. 전기 전도성 입자는 전기 전도성 탄소를 포함한다. 이 방법은 부형재를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

이 방법에서, 희석제가 제거되면 다공성 중합체 전극은 전기 전도성 입자를 약 1 내지 약 12 중량% 포함할 수 있다. 유사하게, 희석제가 제거되면 다공성 중합체 전극은 산화 환원 활성 입자를 약 60 내지 약 94 중량% 포함할 수 있다. 각각 단계는 전도성 전류 콜렉터의 존재하에 수행되며, 전류 콜렉터가 다공성 중합체 전극에 매립되도록 한다.

다른 측면에서, 본 발명은 물질의 구조적 완전성을 거의 변화시키지 않으면서, 포점(bubble point)을 증가 시키기에 충분한 시간동안 약 20°C의 중합체 용융 온도 이하의 온도로 다공성 중합체 물질을 가열하는 단계를 포함하는 다공성 중합체 물질의 제조 방법을 특징으로 하는데, 여기서 물질은 탄소유사 또는 규소유사 물질과 같은 물질을 약 25 부피% 이상 포함한다.

다른 측면에서, 본 발명은 다음 단계를 포함하는 다공성 중합체 전극의 제조 방법을 특징으로 한다:

a) 윤활제, 팽창성 피브릴 형성 중합체 및 산화환원 활성 물질의 혼합물을 제조하는 단계로서, 상기 혼합

물은 응집 함상성(cohesive consistency)을 가지며, 응집제는 미립자의 흡수 및 흡착 용량을 초과하는 양인 약 3 중량% 이상의 양으로 존재하는 단계;

b) 중합체의 초기 피브릴화(fibrillation)를 유발하기에 충분한 온도 및 시간동안 상기 혼합물을 강하게 혼합하는 단계; 및

c) 중합체의 추가적인 피브릴화를 유발하는 온도 및 시간동안 광택처리용 롤(calendering roll)의 간격 사이에서 덩어리(mass)를 2속으로 광택처리하는 단계로서, 상기 광택처리 단계를 반복하여 독립된 내인성 시이트(self-supporting tear resistant sheet)를 형성하는 단계.

다른 측면에서, 본 발명은 폴리에틸렌 라텍스 및 탄소 입자를 포함하는 전도성 접착제를 특징으로 한다.

비량적인 다공성 전극은 우수한 기계적 강도를 유지하면서 높은 전류 밀도, 높은 전도성 및 높은 활성 물질의 부하량(load)을 조절할 수 있다. 중합체 분리의 어느 한 면 위에 적용된 비량적인 전극을 사용하여 비량적인 배터리를 제조한다. 비량적인 다공성 전극으로부터 제조된 배터리는 높은 전류를 생성할 수 있다. 또한, 비량적인 배터리는 1회의 충전으로 생성된 총 전류에 있어서, 주어진 크기 및 용량에 비해 높은 용량을 가진다. 배터리내로 적합한 활성 물질을 포함시켜, 비량적인 전극으로부터 재충전가능한 배터리를 제조할 수 있다.

A. 배터리 구조

도 1에 있어서, 배터리(100)는 분리기(106)의 반대쪽 면에 양극(102) 및 음극(104)을 가지고 있다. 전류 콜렉터(108), 9110)은 양극(102) 및 음극(104) 각각에 부착되어 있다. 전류 콜렉터는 외부 구성 요소와 배터리의 전기적 접속을 제공한다. 배터리 성분의 형상 및 크기는 광범위하게 달라질 수 있다.

전지에 동력을 공급하는 산화/환원의 화학적 반응은 전극, 즉 양극 및 음극에서 일어난다. 전극은 전류 콜렉터에 전기적 접속을 제공하기 위해 전기 전도성을 가지고 있다. 분리기는 양극 활성 조성물 및 음극 활성 조성물이 접촉하는 것을 방지한다. 반응물이 조금이라도 접촉하는 것을 방지하는 것은 중요하며, 그 이유는 이러한 접촉이 전기 부패를 유발하여 전지 성능의 저하를 가져오기 때문이다.

대안적인 구체예에서, 다수의 양극, 음극 및/또는 분리기는 하나의 전지내에서 조합될 수 있는데, 예를 들어 하나의 양극을 둘러싸고 있는 2개의 음극 및 2개의 분리기가 가능하다. 또한, 다수의 전류 콜렉터가 각각의 양극에 대해 사용될 수 있다. 다수의 전지는 용량 또는 전압을 증가시키기 위해 직렬 또는 병렬로 연결될 수 있다.

본원 명세서에 기재된 배터리는 하나 이상의 다공성 중합체 성분을 사용한다. 다공성 성분은 양극, 음극 또는 분리기에 사용될 수 있다. 비량적인 구체예에서, 하나 이상의 성분이 다공성이다. 전극 및 분리기 모두가 다공성인 것이 더 바람직하다. 일반적으로, 양극/분리기/음극 구조는 변동적이다.

비량적인 다공성 성분은 하기에 제시된 바와 같이 적절한-선택된 물질을 결합시키는 조립 방법에 의해 제조된다. 이들 다공성 성분은 전지를 통한 이온의 수송 속도를 증가시킨다. 동시에, 이들은 용이하게 배터리내로 도입될 수 있는 강하지만 가요성있는 물질을 제공한다. 또한, 비량적인 다공성 전극은 매우 높은 전기활성 물질의 부하량 및 우수한 전기 전도성을 모두 가질 수 있는데, 이는 전류 수거기와 인터페이스로 잘 접촉하기 위해서 필요하다.

배터리를 완성하기 위해, 전해질이 필요하다. 전해질은 전극 사이의 전하 흐름의 측면에서 전기적 중성을 유지하기 위해 배터리를 통한 이온의 전도를 보조한다. 비량적인 형태의 전해질 성분은 전극에서의 반응을 특성화 하도록 좌우된다.

전해질은 다양한 형태 또는 이러한 형태의 조합일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질은 이온을 수송하는 중합체 물질이다. 또한, 고체 전해질은 분리기로서의 기능을 할 수 있다. 단독으로 사용된 고체 전해질은 임의의 성분에 비해 다공성을 완전히 이용하지 못하므로, 다른 형태의 전해질을 단독으로, 또는 고체 전해질과 함께 사용하는 것이 바람직하다. 중합체가 가소제에 의해 팽창되는 범위에서, 전해질은 결합될 수 있다. 예로서, 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제 5,418,091호(비닐리덴 공중합체), 제 4,830,939호(마크로라이트 중합체) 및 제 4,303,748호(마크로화된 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 중합체) 참고. 다른 구체예에서, 전해질은 액체이다.

다양한 성분이 다양한 다른 전기화학적 산화환원 반응을 기초로 하는 배터리를 구성하는 데 적합하다. 반쪽 반응(half reaction)이 각각의 전극에서 일어난다. 각각의 산화환원 반응은 적당한 양극 활성 조성물, 음극 활성 조성물 및 전해질을 규정한다.

성분은 반응물과 상용성이 있도록 선택된다. 예를 들어, 납 산 배터리에 있어서 중합체는 부식 환경에 대해 저항성을 가지도록 선택된다. 부식성 중합체(corrosion resistant polymer)는 불소화 폴리비닐리덴, 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-헥사플루오로-프로필렌 비닐 에테르), 폴리프로필렌, 폴리메틸렌 및 초고분자량 폴리에틸렌을 포함한다.

본 발명의 배터리는 거의 모든 산화환원 반응, 예를 들어 용상의 납 산 배터리 및 알카라인 배터리에 사용되는 반응을 이용할 수 있다. 특히 중요한 것은 리튬 이온에 관계된 반응이다. 리튬 이온에 관계된 반응은 특히 유용한 전압, 재충전가능한 배터리에 적합한 반응 및 중량당 고용량을 제공한다. 다른 적합한 산화환원 반응은 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제 5,601,949호에 기재된 2가 알카리 토금속 이온과 같은 다가 이온에 기초를 둘 수 있다.

리튬 이온 전지용으로 적당한 양극 활성 물질은 예를 들어 흑연 탄소, 무정형 탄소, TiS_2 , $LiTiS_2$, WO_3 , $LiFe(Fe)_2O_4$, Fe_2O_3 의 리튬 화합물; 기타 산화물, Nb_2O_5 , 무정형 V_2O_5 및 리튬 이온의 삽입에 의해 가변 결합 구조가 변화된 기타 할코겐화물(chalcogenide)을 포함한다. 다른 비량적인 양극 활성 물질은 CaH_2 특히 줄임 번호 제 2,134,052호에 기재된 바와 같이 주기율표의 IIIB, IVB 또는 VB족의 원소들 하나 이상 함유하는 물질을 포함한다.

리튬 이온 배터리용으로 적합한 음극 활성 물질은 예를 들어 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , 및 $\text{LiCoNi}_{1-x}\text{O}_2$ 를 포함한다. 적절한 전해질은 예를 들어 PF_6 , BF_4 , ClO_4 , AsF_6 , $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 의 리튬염을 포함하는데, 이것은 에틸렌 카보네이트, 프로판렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 디에톡시 에탄과 같은 용매 중에 1 몰의 농도로 존재한다.

B. 전극

각 전극은 중합체 및 산화환원 활성 조성물을 포함한다. 일반적으로 전극은 다공성이거나 비다공성일 수 있다. 적절한 고체 전극은 예를 들어 미국 특허 제 5,406,904호에 기재되어 있다. 고체 전극은 반응의 진행을 보조하는 데 필요한 이온을 흡수한다.

다공성인 전극이 바람직하다. 이는 전해질과 접촉한 유효 표면적을 증가시킨다. 확장된 표면적은 전극에 의해 생성될 수 있는 전류 밀도를 증가시킨다.

일반적으로 약 0.1 미크론 내지 약 1 미크론의 직경을 가진 기공이 바람직하다. 따라서, 다공성 전극은 바람직하게는 약 10% 내지 약 50%, 더 바람직하게는 약 25 내지 약 35%의 공극 부피를 가진다. 하기 식에 의해 공극 부피가 백분율로 계산된다.

$$\text{공극 부피} = [1 - A0/M0] \times 100.$$

M0는 전극내 성분의 상대적인 중량에 기준으로 한 물질의 평균 밀도 및 이들의 밀도이다. A0는 전극의 실측 밀도이다.

하기의 방법을 사용하여 제조된 다공성 전극의 향상된 물리적 및 전기적 성질에 기인하여, 우수한 성능을 보유하면서도 더 두꺼운 전극을 사용할 수 있다. 두꺼운 전극은 동일한 배터리 용량 및 적당한 전류를 얻으면서도, 부피가 물질을 비교적 적게 사용하도록 한다. 전극이 약 0.001 인치(1 밀리미터) 내지 약 0.050 인치(50 밀리미터) 두께인 것이 바람직하고, 약 0.005 인치(5 밀리미터) 내지 약 0.025 인치(25 밀리미터)인 것이 더 바람직하다. 전극은 소정의 배터리를 구성하기에 적절한 임의의 크기 및 형상을 취할 수 있다.

산화환원 활성 조성물은 일반적으로 중합체 매트릭스내에 분산된 입자이다. 바람직한 중합체는 전지내의 화학 반응물에 대해 불활성이다. 바람직한 Li^+ 이온 배터리는 활성기를 보유하는 중합체와 반응할 수 있는 화합물을 포함한다. 그러므로, 리튬 이온 배터리용으로 바람직한 중합체는 중요한 작용기가 없는 폴리올레핀과 같은 중합체를 포함한다. 바람직한 중합체는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-퍼플루오로-(프로필 비닐 에테르)), 폴리프로필렌, 불소화 폴리비닐리덴 및 이들 물질의 공중합체를 포함한다.

중합체 전극은 높은 입자 부하량을 가지는 것이 바람직하다. 중합체는 입자를 결합시켜 매트릭스를 형성한다. 전극은 바람직하게는 약 50 내지 98 중량%, 보다 바람직하게는 약 75 내지 95 중량%를 포함한다. 이들 입자 크기가 100 미크론 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 약 0.1 미크론 내지 약 10 미크론인 것이 바람직하다.

입자 대부분은 일반적으로 산화환원 반응에서 활성인 물질이다. 적절한 양극 활성 물질 및 음극 활성 물질은 배터리용으로 적합한 다른 산화 및 환원 반응에 대해 전기한 바와 같다.

전극에서 산화환원 활성 물질은 전기 전도성이거나 아닐 수 있다. 전극이 전도성이므로, 산화환원 활성 성분이 전도성인 것이 바람직하지만, 이것이 가능하지 않거나 편리하지 않을 수 있다. 일반적으로, 산화환원 활성 조성물에 비반응성 또는 약한 반응성인 전도성 물질을 첨가하는 것이 바람직하거나 필요하다. 바람직한 전도성 물질은 탄소 물질, 예를 들어 카본 블랙, 흑연, 경질 탄소 및 탄소 피브릴과 같은 탄소 입자를 포함한다.

이들 전도성 입자는 전극 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 2 내지 약 15 중량%, 보다 바람직하게는 음극에 대해서는 약 5 내지 약 12 중량% 및 양극에 대해서는 약 2 내지 약 10 중량%의 양으로 포함된다. 전 발명의 바람직한 구조에 기인하여, 비교적 소량의 전도성 입자가 유용한 전도성 수치를 가진 전극을 얻는데 사용될 수 있다.

전극은 바람직하게는 약 200 오옴-cm 내지 약 0.1 오옴-cm, 더 바람직하게는 약 50 오옴-cm 내지 약 0.1 오옴-cm의 저항을 가진다. 또한, 전극은 바람직하게는 약 400 초/50 cc 내지 약 10 초/50 cc, 더 바람직하게는 약 60 초/50 cc 내지 약 10 초/50 cc의 클리(Burley) 값을 가진다.

다공성 전극의 제조를 위한 2가지 공정은 다음과 같다.

1. TIPT 공정

다공성 전극의 제조를 위한 제1 공정은 열에 의해 유도된 상 전이(thermally induced phase transition; TIPT)를 포함한다. TIPT 공정은 고온에서 화석제에 가용성이고 비교적 저온에서 화석제에 불용성인 중합체를 사용하는 것을 기초로 한다. '상 전이'는 고체-액체 상 분리, 액체-액체 상 분리 또는 겔로 액체의 상 전이를 포함할 수 있다. '상 전이'는 열동력학적 변수의 불연속성을 수반할 필요가 없으므로, 상기 상 중점 등을 일으키는, 하나의 상으로부터 다른 상으로의 전이는 '상 전이'로 간주될 수 있다.

TIPT 공정용으로 적합한 중합체는 열가소성 중합체, 열민감성 중합체 또는 이들 중합체들의 혼합물을 포함한다. 초고분자량의 폴리메틸렌(UHMPE)과 같은 열민감성 중합체는 용융 처리에 적합하도록 충분히 점도를 저하시킨 가소제 또는 화석제의 존재하에 처리될 수 있다. 적합한 중합체는 결정성 또는 무정성일 수 있다. 대표적인 중합체는 고밀도 및 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부티디엔, 폴리아크릴레이트(예: 폴리메틸메타크릴레이트, 불소화 폴리비닐리덴, 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-퍼플루오로-(프로필 비닐 에테르)))(테플론® PFA) 및 이들의 혼합물 및 공중합체를 포함한다.

적절한 화석제는 심온에서 액체 또는 고체이고 중합체의 용융 온도에서 액체이다. 저분자량 화석제가 바람직하며, 그 이유는 이것이 고분자량 화석제보다 쉽게 추출될 수 있기 때문이다. 그러나, 화석제 중합체 및 매트릭스 중합체가 용융 상태에서 혼합성인 경우, 저분자량 내지 중간 정도의 분자량을 가진 중합체는 화석제로 사용될 수 있다. 중합체의 용융 온도 이하의 비중을 가진 중합체는 중합체 용융 온도에서 액체를 생성하기에 충분한 초대기압을 사용함으로써 화석제로서 사용될 수 있다.

화석제와 중합체의 상용성은 통상 투명한 균질 용액의 존재로 표시되는 바와 같이 단일 액상이 형성되었는가의 여부를 결정하기 위해 중합체 및 화석제를 가열 및 혼합함으로써 평가될 수 있다. 적절한 중합체는 중합체의 용융 온도에서 용해되거나 화석제와 하나의 상을 형성하지만, 중합체의 용융 온도 이하의 온도에서 냉각시에 연속적인 네트워크를 형성한다. 연속적인 네트워크는, 화석제가 중합체 네트워크를 평형시키는 가소제로서 작용하는 것 또는 화석제와는 개별적인 상 중 하나이다.

비극성 중합체에 있어서, 비극성 유기 액체는 일반적으로 화석제로서 바람직하다. 유사하게, 극성 유기상은 극성 중합체에 있어서 바람직하다. 중합체의 혼합물이 사용되는 경우, 화석제가 중합체 각각과 상용적일 것이 바람직하다. 중합체가 블록 공중합체인 경우, 화석제는 각각의 중합체 블록과 상용적인 것이 바람직하다. 2 이상의 액체의 혼합물은, 중합체가 중합체의 용융 온도에서 액체 혼합물 중에서 가용성인 한, 화석제로서 사용될 수 있으며, 냉각시에 중합체 네트워크의 형성과 함께 상 전이가 일어난다.

다양한 유기 화합물이 화석제로서 유용하다. 지방족산; 방향족산; 지방족 알콜; 방향족 알콜; 고리형 알콜; 알데히드; 1차 아민; 2차 아민; 방향족 아민; 에테르화 아민; 디아민; 아마이드; 세바케이트, 프탈레이트, 스테아레이트, 아디페이트 및 시트레이트와 같은 에스테르 및 디에스테르; 에테르; 케톤; 에폭시 에스테르(예: 에폭시화된 석유유); 인산염 에스테르(트리크레일 인산염); 다양한 탄화수소(예: 에이코산, 쿠마린-인덴 수지 및 테트라 수지) 및 이들의 혼합물(예: 윤활유 및 연료 오일을 비롯한 석유 오일, 탄화수소 수지 및 아스팔트); 및 다양한 헤테로시클릭 화합물 등의 광범위한 부류의 화합물을 포함한다.

적절한 다공성 물질은 제조하는 데 유용한 중합체 및 화석제의 특정한 혼합물의 예는 지방족 탄화수소(예: 광유 및 광주정(mineral spirit)), 왁스, 에스테르(예: 디옥틸 프탈레이트 및 디부틸 프탈레이트) 또는 에테르(예: 디벤질 에테르)와 같은 지방족 탄화수소를 보유한 프로폴렌; 광유 또는 왁스를 보유한 초고분자량 폴리메틸렌; 광유, 지방족 케톤(예: 메틸 노닐 케톤) 또는 에스테르(예: 디옥틸 프탈레이트)와 같은 지방족 탄화수소를 보유한 고밀도 폴리메틸렌; 지방족산(예: 네카노인산 및 올레인산) 또는 1차 알콜(예: 데실 알콜)을 보유한 저밀도 폴리메틸렌; 광유를 보유한 폴리프로필렌-폴리메틸렌 공중합체; 디부틸 프탈레이트를 보유한 불소화 폴리비닐리덴을 포함한다.

중합체와 화석제의 특정한 조합은 하나 이상의 중합체 및/또는 하나 이상의 화석제를 포함할 수 있다. 광유 및 광주정은, 이들이 통상 탄화수소 액체의 혼합물이므로, 화합물의 혼합물인 화석제의 각각의 예이다. 유사하게, 액체 및 고체의 혼합물은 화석제로서 작용할 수 있다.

열가소성 중합체에 있어서, 용융 혼합물이 열가소성 중합체를 약 10 중량부 내지 약 80 중량부, 화석제를 약 90 중량부 내지 약 20 중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 열가소성 중합체 및 화석제의 적절한 상대량은 각각의 조합에 따라 달라진다. 열민감성 중합체의 예인 LLDPE 중합체에 있어서, 용융 혼합물은 약 2 중량부 내지 약 50 중량부의 중합체, 약 98 중량부 내지 약 50 중량부의 화석제를 포함하는 것이 바람직하다.

중정성 중합체에 있어서, 주어진 시스템에서 고체-액체 또는 액체-액체 상 분리를 사용할 수 있는 중합체 농도는 중합체-액체 시스템에 대한 온도-조성 그래프(그 예는 도2에 제시되어 있음)를 참고로 하여 측정될 수 있다. 이러한 그래프는 스몰더, 반 마트센 및 스티베르겐의 문헌(Koifoid-Zu Z. Polymere, 243:14-20 (1971))에 기재된 바와 같이, 용이하게 계산될 수 있다. 상 전이는 시스템이 평형 상태 근처에 존재하는 매우 느린 냉각 속도에서 일련의 조성물에 대한 담정율 측정함으로써 알아낼 수 있다. 이는 시스템의 더 높은 임계 온도를 나타낸다. 알파로부터 베타에 이르는 곡선의 일부는 액체-고체 상 분리의 평형 상태를 나타낸다. 화석제는, 결정화가 가능한 중합체 및 화석제 시스템이 전체 조성비에 걸쳐 액체-고체 상분리 또는 액체-액체 상 분리를 나타내도록 선택될 수 있다.

Φ_{crit} 은 임계 조성을 나타낸다. 소정의 다공성 중합체를 형성하기 위해서, 특정 시스템에 사용되는 중합체 농도가 Φ_{crit} 보다 큰 것이 바람직하다. 중합체 농도가 임계 온도(Φ_{crit})보다 낮은 경우, 냉각시에 상 분리는 동상적으로 분산되거나 약하게 결합된 중합체 입자를 가진 화석제의 연속상을 형성할 것이고, 생성된 중합체 조성물은 사용하기에 불충분한 강도를 가질다.

주어진 냉각 속도에 있어서, 화석제-중합체 혼합물의 온도-농도 곡선은 시차주사열량법(DSC)에 의해 측정될 수 있다. 중합체 농도 대 융점으로 얻어진 플롯은 고체-액체 및 액체-액체 상 분리를 일으키는 농도 범위를 보여준다. 이 곡선으로부터, 주어진 냉각 온도에서 소정의 다공성 구조를 생성하는 중합체 및 액체의 농도 범위를 예측할 수 있다. DSC에 의해 측정 온도-농도 곡선을 결정하는 것은 결정성 중합체에 대한 평형 온도-조성의 곡선을 결정하는 방법에 대해 대안적이다.

상 도표에 대한 적절한 논의는 액체-액체 상 분리만이 일어나는 점을 제외하고는 무정형 중합체에 적용 가능하다. 이러한 경우, 담정은 일반적으로 특정한 상 전이를 나타낸다. 유사하게, 겔 형성 중합체에 있어서, 기존 상 전이는 균질한 용액으로부터 겔로의 전이를 수반한다. 겔 형성 중합체의 경우에 있어서, 담정이 일부 경우에 관찰될 수도 있지만, 정도의 감소된 증가는 용융 상태에서 겔 상태로의 상 전이를 의미한다.

다수의 액체-중합체 시스템에 있어서, 액체-중합체 용액의 냉각 속도가 느린 경우 액체-액체 상 분리는 거의 균일한 크기를 가진 다수의 액적을 형성하는 것과 거의 동시에 일어난다. 상기 액적이 형성되기에 충분한 정도로 냉각 속도가 느리다면, 생성된 다공성 중합체는 열의 미소구조를 가진다. 대조적으로, 액체-중합체 용액의 냉각 속도가 빠른 경우, 용액은 전구 분해(spinodal decomposition)를 거치며 생성된 다공성 중합체는 액적 형성 후 일어난 것과 질적으로 다른 형상 및 특성을 가진 미세한 개방-셀 구조를

가진다. 미세한 다공성 구조는 레이스 구조로 열린다.

초고분자량 폴리머필렌(UHPPF)의 경우에, 냉각 후에 얻어진 물질은 겔 상태로 존재할 것이다. 냉각 후 하부 중합체 네트워크의 성질은 냉각 속도에 영향을 받는다. 신속하게 냉각된 것은 대부분 겔 형성을 촉진하는 반면, 느리게 냉각된 것은 보다 결정화가 많이 일어나도록 한다. 겔 형성은 희석제/UHPPF 중량비가 약 80:20 인 경우에 무제한 반면, 결정화는 희석제/UHPPF 중량비가 약 80:20 이하인 경우에 무제한이다. 희석제를 추출한 다음 SEM으로 측정시에 많은 입자로 출현된 UHPPF의 경우, 중합체 네트워크가 미세한 기공을 가진 고밀도의 구조가 되는 경향이 있다. 네트워크의 구조는 추출 공정에 의해 변화될 수 있다. 고도의 입자로 출현되고 TIPT 공정에 의해 제조된 UHPPF 필름은 추출 또는 스트레칭과 관계없이 추출 후에 다공성이다.

액체-고체 상 분리가 일어나는 경우, 물질은, 간격이 있으며 무작위적으로 처리된 비균일한 형상을 가진 다수의 중합체 입자에 의해 특징지어진 내부 구조를 가진다. 물질을 통해 인접한 입자는 서로 분리되어, 상호연결되고 중합체로 구성된 다수의 피브릴에 의해 서로 연결된 미소기공의 네트워크를 가진 물질을 제공한다. 배합에 따라 피브릴이 연장되어 중합체 입자간에 더 큰 간격 및 증가된 다공성을 제공한다. 또한, 용화된 입자는 형성된 구조의 열가소성 중합체에 부착되거나 그 내부에 위치한다.

필요한 경우, 중합체는 중합체에 가용성이거나 분산성의 특정 첨가제와 혼합될 수 있다. 이를 첨가제의 용은 다공성 물질의 형성을 방해하지 않을 정도로 적어야 한다. 첨가제가 사용되는 경우, 첨가제는 일반적으로 중합체 성분의 10 중량% 이하, 바람직하게는 약 2 중량% 이하이다. 용성의 첨가제는 예를 들어 할산화제 및 점도 조절제를 포함한다.

용융 혼합물은 전극에 포함되는 미립자를 더 포함한다. 관여된 상 전이 형태를 복원하고, 이를 고도로 충전된 조성을 모두에 있어서, 다공성 필름은 필름의 추출과 스트레칭 동안 물리적인 제한 없이 희석제의 추출에 의해 얻어질 수 있다. 그러나 어떤 경우에는 추출시 필름을 제한하여, 제한 없이 추출된 동일한 필름 보다 더 큰 포켓 및 더 작은 결리 값을 얻을 수 있다. 미립자는 물질의 혼합물일 수 있다. 전극의 제조에 있어서, 미립자는 산화환원 활성 물질 및/또는 전도성 입자를 포함한다. 미립자는 희석제 중에서 분산력을 형성하고, 중합체 및 희석제의 용융 혼합물 중에 불용성의 것이 바람직하다. 물질이 중합체 및 희석제와 적당히 상용성을 가지고 있는 한, 적절한 형태의 물질은 전술한 바와 같다.

이들 미립자의 일부, 특히 작은 입도의 탄소 입자는 기핵제(nucleating agent)로 작용한다. 기핵제는 중합체의 결정화 온도에서 고체 또는 겔일 수 있다. 광범위한 고체 물질이 이것의 크기, 결정형, 및 다른 물리적 파라미터에 따라 기핵제로 사용될 수 있다. 작은 고형 입자, 예를 들어 서브미크론 단위의 입자는 기핵제로서 우수한 작용을 한다. 기핵제가 약 0.01 미크론 내지 약 0.1 미크론의 크기인 것이 바람직하고, 약 0.01 미크론 내지 약 0.05 미크론인 것이 더 바람직하다. 폴리프로필렌과 같은 특정 중합체는 기핵제를 사용한 TIPT 공정에서 우수한 성능을 발휘한다.

기핵제의 존재하에, 결정화가 시작되는 부위의 수는 기핵제가 없는 경우의 수보다 증가한다. 생성된 중합체 입자는 작은 크기를 가진다. 또한, 단위 용적당 중합체 입자를 연결하는 피브릴의 수가 증가된다. 물질의 장력은 기핵제 없이 제조된 다공성 필름에 비해 증가된다.

다공성 구조에서, 입자는 중합체 매트릭스에 균일하게 분포되고, 이들이 추출에 용제를 사용한 희석제의 추출 과정에서 세척으로 제거되지 않도록, 중합체 구조내에 확실하게 보유되어 있는 것이 바람직하다. 평균 입자의 간격은 중합체 내의 입자의 용적 부하량에 따라 좌우되는데, 전도성 입자의 경우 입자가 전기 전도성을 유지할 수 있을 정도로 근접해 있는 것이 바람직하다. 중합체 매트릭스 중의 입자, 특히 전도성 탄소 입자를 처리하는 것에 주의가 필요한데, 그 이유는 부족 혼합시에 입자의 덩어리를 특징으로 하는 불균한 분산력이 생성될 수 있고, 과혼합시에는 중합체가 중합체 중에서 완전히 분산될 수 있기 때문이다. 전도성 입자의 근접도는 높은 수준의 전도성을 얻는데 중요하다. 그러므로, 양 극단적인 혼합은 혼합물의 전도성에 있어서 좋지 않다.

용융 혼합물은 약 40 부피% 내지 약 50 부피%의 분산 입자를 포함할 수 있다. 높은 부형제 농도와 입자의 높은 용적 백분율의 조합에 의해, 희석제가 상 분리된 중합체 조성물로부터 추출된 후 높은 중량%의 입자가 얻어질 수 있다. 추출 및 건조된 중합체 물질은 바람직하게는 약 50 내지 약 98 중량%의 입자를 포함하고, 보다 바람직하게는 약 70 내지 약 98 중량%의 입자를 포함하며, 더더욱 바람직하게는 약 90 내지 98 중량%의 입자를 포함한다.

희석제는 결국 물질로부터 제거되어, 입자로 충전된 거의 액체가 없는 다공성 중합체 물질이 생성된다. 희석제는 예를 들어 용제 추출, 승화, 휘발 또는 임의의 간편한 방법에 의해 제거될 수 있다. 희석제를 제거한 다음, 입자의 상이 다공성 구조내에 바람직하게는 약 90% 이상, 더 바람직하게는 95% 이상, 가장 바람직하게는 98% 이상의 레벨로 포획된 상태를 유지한다. 한편으로, 예를 들어 용제 세척 용기 내에 미립자가 없는 것에 의해 압축되는 바와 같이, 희석제가 제거될 때 미립자는 거의 제거되지 않는다.

TIPT 공정을 수행하기 위한 특정한 접근법을 제시한다. 본원 명세서에 교시된 것을 기초로 하여 제시된 접근법을 변화시키는 것이 가능하다. 한가지 구체적인 TIPT 공정의 제1 단계에서, 입자는 희석제의 표면 바로 아래에 분포하고 포획된 공기는 혼합물로부터 제거된다. 약 수분 내지 약 60분동안 수백 RPM에서 수천 RPM에서 작동하는 표준 고속 전단 혼합기는 이 단계를 촉진하기 위해 사용될 수 있다. 적절한 고속 전단 혼합기는 예를 들어 프리미어 밀 코퍼레이션(Premier Mill Corp., Reading, Pennsylvania) 및 스타 인코포레이티드(Star Inc., Fort Wayne, Indiana)에서 제조된다.

제1 혼합 단계 후에 추가의 분산이 필요하다면, 압출기로부터 분산액을 끌어올리기 전에 분산액을 분쇄하거나 또는 압출기 내로 분산시킨 구성 요소를 도입함으로써 수행할 수 있다. UHPPF와 같은 전단 민감성 중합체에서, 압출기 내로 분산액을 집적시키기 전에 대부분의 미립자를 분산시켜 압출기에서 필요로 하는 전단을 최소화한다. 마찬가지로, 희석제로 미립자를 분산시키는 것은 미립자를 분산시키는 압출기의 제1 구간에서 수행되고 UHPPF는 과도한 전단에 UHPPF에 적용되는 것을 방지하기 위해 다음의 구간으로 옮겨진다.

바람직한 분산도는 이것의 전도성을 측정하고 반전지(half-cell)중에서 평가하는 방법에 의해 최종 전극 필름을 검사함으로써 결정할 수 있다. 표면은 육안으로 관찰할 수 있을 정도로 큰 흠집이 없으면서 균일하고 평탄하여야 한다. 미립자의 불충분한 분산 결과 미세한 내지 조미한 샌드페이퍼의 조작을 가진 거친 표면을 보유했을 생성된다. 어떤 경우, 미립자를 단순히 흡입시키는 데 사용되는 전단에 의해 충분한 분산을 얻을 수 있으므로, 분쇄는 필요하지 않다. 화석제 및 초기 입자와 같은 성분의 적절한 선택이 분산 단계를 크게 촉진할 수 있다.

추가적 분산이 필요하거나 요구되는 경우, 미립자 분포를 포함한 화석제는 밀(mill) 내에서 처리될 수 있다. 유용한 밀은 예를 들어 어트리터(altitor), 수평 비메드 밀 및 샌드 밀을 포함한다. 통상적으로, 보통의 중등도의 속도(즉, 밀의 최대 물과 속도에 비해 중등도의 속도)로 수평 비메드 밀을 1회 통과시키는 것으로 충분하다. 상당한 양의 분산액이 요구되는 경우, 밀을 통해 분산액을 재순환하는 데 필요한 분쇄 시간에 1 시간 미만의 충분한 것보다, 약 4시간 내지 약 8시간의 분쇄 시간이 필요한 경우도 있다.

입자/화석제 분쇄는, 그 분쇄 조치가 보다 효율적인 비교적 높은 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 작은 벤틱를 처리하기 위한 적절한 기구의 예는 일본의 동경에 소재하는 이가라치 카키미 세이조 컴퍼니 리미티드에서 제조하는 어트리터 모델 6TS6-1-40이다. 이 어트리터는 약 500cc의 물질을 처리하는 용탕으로 약 1500 RPM에서 작동하는 약 1 리터의 부피를 가진 물로 냉각된 외부를 가진다.

더 큰 벤틱에 있어서, 적절한 기구는 예를 들어 속도 대신 코퍼레이션(플로리다의 세인트 페테르스버그에 소재)에서 제조하는 0.5 겔론의 수직 샌드 밀 및 프리머 밀에서 시판하는 수평 비메드 밀을 포함한다. 이 비메드 밀은 분쇄 매질로서 1.3 mm의 스테인레스 스틸 볼을 약 1300 cc를 소모할 수 있고 약 300 내지 약 3300 ft/분의 말단 속도로 작동할 수 있다. 기타 펌프를 사용하여 물질을 연속적으로 공급하여 시간당 약 0.25 내지 10 겔론의 처리 속도를 얻는다.

분쇄는 집합체를 더 작은 집합체 또는 1차 입자로 감소시키면, 일반적으로 1차 입자를 더 작은 입자로 분해하지는 않는다. 만약 큰 입자가 필요한 것보다 많이 존재한다면, 여과가 사용될 수 있다. 적절한 여과는 예를 들어 브라운스(브라운스(미네소타, MN)에서 제조된 모델 C3840 3 마이크로미터의 로프가 감긴 필터를 포함하는데, 이는 약 3 마이크로미터의 큰 입자 또는 집합된 입자를 제거한다. 여과하면 더 균일한 물질이 생성되어 밀접한 내성 기어 펌프에 의한 가압하여 이후의 분해없이 분산을 계속할 수 있게 되는데, 이는 큰 입자가 펌프를 막히게 하는데 기인한다.

분산제는 화석제와 입자의 혼합물에 첨가되어 화석제중 입자의 분산을 안정화하고 입자가 응집되지 않은 상태를 유지하도록 돕는다. 분산제가 사용되는 경우, 화석제-입자 혼합물이 입자의 중량을 기준으로 하여 약 1 중량% 내지 약 100 중량%의 분산제를 함유하는 것이 바람직하다. 입자의 농도는 예를 들어 뉴저지주의 하이츠타운에 소재하는 메틀러-몰레드 인코포레이티드에서 제조하는 모델 DMA-45 메틀러/파르 밀도 측정기를 사용하여 측정될 수 있다. 적절한 분산제는 입자 및 화석제의 유형에 의해 결정된다.

음이온성, 양이온성 및 비이온성 분산제가 사용될 수 있다. 광유와 같은 화석제 중에서, 유용한 분산제의 예는 텍사스주의 휴스턴에 소재하는 세브론 케미칼 컴퍼니에서 시판하는 숙신아미드 음이온성 첨가제인 오로마 1200 및 델타메아주의 필라몬에 소재하는 ICI 아메리카에서 시판하는 하이퍼머TM LP1 및 LP4를 포함한다. 전가형 탄소를 포함하는 전극에 대해서는, 순환(cycling)에서 용탕의 손실에 의해 압된 비와 같이 탄소를 손상시키지 않는 분산제를 선택하여야 한다.

화석제-입자 혼합물을 약 150°C로 가열하여 일반적으로 혼합물을 압출기로 끌어올리기 전에, 합기한다. 혼합물은 주변 온도로 냉각되거나 냉각되지 않고 압출기내로 끌어올려질 수 있다. 통상적으로, 종적속정 또는 용적속정의 공급기를 사용하여 혼합물을 압출기의 공급 구멍내로 공급한다. (대안적인 구체에서, 입자의 적어도 일부는 혼합체와 함께 압출기로 첨가될 수 있다). 열가소성 혼합체에 있어서, 공급 구멍과 용융 구멍의 온도는, 혼합체가 화석제에 접촉하기 전에 적어도 부분적으로 용융되도록 선택된다. 입자가 쉽게 분산된다면, 입자는 압출기내로 재머된 속도로 공급될 것이고 화석제는 압출기내로 개별적으로 계속될 수 있다. 또한, 다양한 속성(in-line) 혼합기가 시판되는데, 이는 입자 및 액체의 흐름으로부터 연속적인 속성 기제 상에 미립자의 분산액을 제공한다.

이어서, 용융 혼합물이 압출기내에서 혼합체에 의해 생성된다. 압출기내에서 충분한 혼합에 이어서, 용융 혼합물이 소정의 형상으로 주조된다. 통상적으로, 필름이 필요하므로, 용융 혼합물이 드롭 다이(drop die)를 사용하여 온도에 의해 제어되는 주조 형 상에 압출된다. 2중 스크류 압출기가 바람직하다.

소정의 형상의 물질을 형성한 다음, 물질을 냉각하여(바람직하게는 신속하게) 상 전이를 일으킨다. 큰 냉 조건은 필름의 두께, 압출 속도, 소정의 필름 특성에 따라 좌우된다. 특정 필름에 대한 바람직한 조건은 쉽게 결정될 수 있다. 높은 금냉 온도에 있어서, 필름 강도는 더 낮은 금냉 온도에서 형성된 필름에 비해 감소될 수 있다. 급속한 냉각은, 예를 들어 충분한 저온의 공기중에서 냉각하는 것, 하나 이상의 면을 온도에 의해 조절되는 주조 휠에 접촉시켜 냉각하거나 온도에 의해 제어되는 액체에 물질을 침지시키는 것에 의해 수행될 수 있다. 급냉시킨 후, 화석제를 제거한다. 화석제를 제거하기 위해 용제가 사용된다면, 건조하는 용제는 증발에 의해 제거된다.

주어진 혼합체-화석제 조합에 있어서, 주조 휠을 사용하여 광학활성 필름을 생성할 수 있다. 주조 온도가 낮아짐에 따라, 생성된 필름이 광학활성일 확률이 증가된다. 통상적으로, 주조 휠을 향한 필름의 면은 더 작은 기공을 가지고 더 밀도가 큰 '외막(skin)'을 가진다. 대안적으로, 공기 온도에 비해 더 높은 주조 휠 온도는 공기 면상에 더 밀도가 큰 표면 층을 형성할 것이다. 일반적으로 낮은 주조 휠 온도는 주조 휠 면상에 강하고 밀도가 큰 필름을 생성할 것이고, 이는 작은 포켓 및 높은 결리 수치를 가질 것이다.

2. 혼합체-피브릴화 (F) 공정

다공성 전극을 형성하기 위한 제2의 바람직한 공정은 피브릴-형성 혼합체, 음활제 및 불용성 비활성성 입자의 혼합물을 제조하는 것에 관계된다. 비-평형성 입자는 50 μm 이하로 평형되는 것이 바람직하다. 시미트 형성 및 윤활제의 제거 후에, 다공성 복합체 물질이 남는다. 이 방법은 다공성 및 평균 기공 크기를 제어할 수 있게 한다. 입자는 복합체 상에 거의 균일하게 분포하고, 피브릴을 형성하는 혼합체중에 결리

게 된다. 이 공정은 본원 명세서 중에 참고로 포함된 미국 특허 제 4,153,661호, 제 4,460,642호, 제 5,071,610호, 제 5,113,660호 및 제 5,147,539호에 개략적으로 나타난 공정에 적합하다.

비합리적인 중합체는 할로겐화된 비닐 중합체(예: 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE))를 포함한다. 건조 분말 PTFE(예: 테플론TM 6C)는 용융 점질로서 사용될 수 있다. 대안적으로, 이 공정은 PTFE 입자(예: 델라웨어 주의 윌링톤에 소재하는 이 아이 듀폰 데 네무르 케미칼 코퍼레이션에서 시판하는 테플론 30TM, 테플론 30BTM 및 테플론 42TM)의 시판을 수성 분산액을 사용하여 수행될 수 있고, 여기서 용은 차후의 공정에 대한 용융제로서 작용한다. 유백색의 수성 현탁액은 약 0.05 마이크로미터 내지 약 0.5 마이크로미터의 입자 크기를 가진 미세한 PTFE 입자를 가질 수 있다. PTFE 분산액은 일반적으로 고체의 대부분이 PTFE 입자로 이루어진, 약 30 중량% 내지 약 70 중량%의 고체를 함유한다.

시판되는 PTFE 수성 현탁액은 계면활성제 및 안정화제와 같은 기타 성분을 함유할 수 있는데, 이들은 PTFE 입자의 연속된 현탁을 촉진한다. 일부 적용에서, 계면활성제를 제거하는 것이 유리한데, 이들이 존재하는 경우 공정 중점에서 소정의 시점에서 추출에 의해 제거한다.

용활제는 중합체가 용활제 중에 용해되지 않도록 선택될 수 있다. 비합리적인 용활제는 세척이나 건조에 의해 용이하게 제거되는 물, 유기 용매 및 물과 혼합성인 유기 용매의 혼합물을 포함한다. 유기 용제는 예를 들어 알콜, 케톤, 에스테르 및 에테르를 포함한다. 알콜이 특히 바람직하며, 그 이유는 이들이 용매 추출 또는 건조에 의해 용출을 구성한 후에 용이하게 제거될 수 있기 때문이다. 수-알콜 혼합물은 일의 비율로 형성될 수 있는데, 바람직하게는 약 4:1 내지 약 1:4, 더 바람직하게는 약 1:1의 비율로 형성될 수 있다. 바람직한 알콜은 C₁₋₆ 알칸올을 포함한다. 다른 바람직한 용활제는 예를 들어 퍼플루오로화 화합물, 예를 들어 플루오로니트르(미네소타주의 세인트 폴에 소재하는 3M에서 시판) 등의 조성물을 포함한다. 퍼플루오로화는 불소 원자에 의해 치환된 거의 모든 수소 원자를 나타내기 위해 사용된다. 대인적인 퍼플루오로화된 액체는 글렌[®] 및 폴글린[®] 퍼플루오로화된 유체(뉴저지주의 토론퍼에 소재하는 오시몬트 USA; 이탈리아의 밀란에 소재하는 몬테디손 그룹의 오시몬트 S.p.A.)를 포함한다.

비합리적인 입자는 혼합 온도에서 100 g의 용활제를 약 1.0 g 이하의 용해도를 가진 것이다. 입자는 용활제에 대해 용수성이거나 용해성을 나타낼 수 있으나, 반드시 그럴 필요는 없다. 용활제에 대한 입자의 용수능 및 용해능은 약 10 중량% 이하인 것이 바람직하고, 1 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 입자는 평균 직경이 약 200 마이크로미터 이하인 것이 바람직하고, 약 1.0 내지 약 100.0 마이크로미터의 것이 더 바람직하고, 약 1.0 마이크로미터 내지 약 40 마이크로미터의 것이 가장 바람직하다. 특정한 탄소 입자를 포함하는 특정 입자의 습윤성 때문에, 이들 입자들이 다양으로 사용되는 경우에는 비수성, 유기 용활제가 바람직하다.

입자는 조성물의 혼합물을 포함할 수 있다. 입자는 일반적으로 산화환원, 활성 물질 및 전도성 물질을 포함하는데, 이들은 천기되어 전극의 기능성을 나타내게 된다. 적절한 산화환원 활성 및 전도성 물질은, 입자들이 불용성이고 비평형성인 한, 전술한 바와 같다.

산화환원 활성 및/또는 전도성 물질외에, 혼합물은 비평형성 개질제를 포함할 수 있는데, 이는 수용성일 수 있다. 대표적인 비-평형성 개질제는 코팅된 입자, 이온 교환 입자, 탄산알루미늄, 탄산알루미늄, 카올린, 자당, 폴리메틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메스테르, 폴리마민, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 제올라이트, 키틴, 골색, 점토, 세라믹, 필레이트화 입자 등을 포함한다. 선택적인 비-평형성 개질제는 총 혼합물의 중량을 기준으로 약 0 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.0 중량%의 양으로 존재한다.

또한, 혼합물은 미립자 중량을 기준으로 하여 수-평형성 개질제를 바람직하게는 약 25 중량% 이하, 더 바람직하게는 약 10 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 1 중량% 이하 포함한다. 대표적인 평형성 개질제는 적분, 키토산, 개질된 적분(예: 스웨덴의 파마시아에서 시판하는 세파덱스TM 및 세파로즈TM), 아가로즈, 폴리메타크릴레이트, 스티렌 디비닐벤젠 공중합체, 폴리마크릴아미드, 셀룰로오스 섬유, 카제인, 제인, 가교된 하이드라겔(hydrogel), 글리세린에 의해 선택적으로 가소화된 폴리마이드, 및 코팅된 입자(예: 폴리마크릴아미드로 코팅된 실리카)를 포함한다.

과충전 방지를 위한 전하 이동제 및 특정한 작용 첨가제(예: 과충전시에 이산화탄소를 생성하여 배터리의 압력 높추구를 활성화시키는 것을 돕는 탄산리튬)와 같은 소량의 다른 유용한 첨가제가 첨가될 수 있다.

불용성 입자 대 중합체의 중량비는 약 400:1 내지 약 4:1인 것이 바람직하다. 용활제는, 입자의 용수능 및 용해능을 초과하는 양인 약 3 중량% 이상 중합체 덩어리(mass)가 그것의 완전성을 상실하는 양 이하로 첨가되는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 약 5 중량% 이상 약 200 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 25 중량% 이상 약 200 중량% 이하, 그보다 더 바람직하게는 약 40 중량% 이상 약 150 중량% 이하로 첨가된다.

입자의 흡수 용량은, 용활제의 분리없이 소량의 용이 더 이상 퍼티와 같은 덩어리내로 혼입되지 않을 때 초과된다. 페이스트로부터 슬러리로의 전이에 따라서 큰 정도 변화가 일어난다. 입자의 흡수 용량을 초과하는 용활제의 양이 전체 혼합 공정동안 유지되어야 한다. 공극 부피 및 다공성은 사용된 용활제의 양에 의해 제어된다.

최종 입자의 평균 공극 크기는 일반적으로 0.1 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터이고, 약 0.1 마이크로미터 내지 약 1.0 마이크로미터인 것이 바람직하다. 기공 크기의 분포에 비해, 기공의 약 90% 이상이 약 1 마이크로미터 이하의 크기를 가지는 것이 바람직하다. 수은 주입 공극도에 의해 측정되었을 때, 공극 부피가 약 10% 이상 50% 이하인 것이 바람직하고, 약 25% 내지 약 35%인 것이 더 바람직하다.

대안적으로, 필름의 다공성은 필름의 분리 수처에 의해 정량될 수 있는데, 즉 주어진 용적의 기체가 정해진 면적의 필름을 통과하는 데 소요되는 시간이다. 이 분리 수치는 50 cc 또는 10 cc의 기체를 사용하는 ASTM 표준 D 726-58(1983)에 주어진 과정에 따라 측정될 수 있다. 통상적으로, 본 발명의 필름에 대한 분리 수치는 10 cc 당 2초 내지 100초이다. 필름이 10cc 당 약 50초 이하의 분리 수치를 나타내는 것이 바람직하고, 10cc 당 약 40 초 이하의 분리 수치를 나타내는 것이 더욱 바람직하다.

알루미늄 옥사이드, 마카, 점토, CaSiO_3 , AlSiO_3 및 유리를 포함한다. 분리기가 약 20 내지 약 98 부피의 입자를 가지는 것이 바람직하고, 약 40 내지 약 70 부피의 입자를 가지는 것이 더욱 바람직하다.

분리기는 이온 전도성을 제공할 필요가 있는데, 바람직하게는 이온 전도성이 전류 생성에서 제한적인 단계가 되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 다공성 분리기는 다공성 중합체 전극보다 높은 공극 부피를 가질 수 있는데, 그 이유는 이온이 활성 물질에 의해 부하되지 않기 때문이다. 다공성 분리기는 약 30 내지 약 80 %의 공극 부피를 가지는 것이 바람직하고, 약 50 내지 약 80 %의 공극 부피를 가지는 것이 더욱 바람직하다.

분리기의 다공성 및 공극 부피는, 분리기가 합당한 기계적 강도 및 충분한 구조적 완전성을 유지하여 전극이 충분한 접연성을 유지하고 전류를 생성하지 않으면서 산화환원 반응을 일으키지 않도록 하는 조건에 의해서만 제한된다.

분리기가 전극보다 얇아서, 용적을 최소화하고 이온 수송을 최적화하는 것이 바람직하다. 분리기가 약 0.0005 내지 약 0.002 인치인 것이 바람직하고, 약 0.0005 내지 약 0.001 인치인 것이 더욱 바람직하다. 분리기의 면적은 전극과 동등하거나 약간 큰 것이 바람직하며, 전극은 분리기에 인접하게 위치하여 전극이 접촉하는 것을 방지한다.

다공성 분리기는 다공성 전극의 상성에 대해 전술한 2가지 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 이 공정은 구조내에 전도성 또는 반응성 입자를 포함하지 않기 때문에 분리기의 제조에 적합하다. 분리기를 접이당 거 기공 크기를 증가시킬 수 있다.

D. 배터리 구성

전술한 바와 같이, 배터리는 중합체 전극 및 분리기(바람직하게는, 하나 이상의 요소가 다공성임)의 다양한 조합을 포함할 수 있다. 바람직한 배터리는 다공성 전극과 다공성 분리기를 가질 수 있다.

전극은 분리기의 어느 하나의 면에 위치하며, 결합되어 있다. 구성 요소는 밀접하게 결합되어서 저항성을 감소시키며 하며 충분한 전류를 제공하여야 한다. 구성 요소는 이것의 외부 주변의 힘을 발휘하는 물리적 장벽에 의해 결합될 수 있다. 이 물리적 장벽은 용기, 중합체 코팅 등일 수 있다.

구성 요소가 적층에 의해 결합된 것이 바람직하다. 적층은 적당한 크기를 가진 배터리를 통해 유용한 전류를 제공하는 물리적인 집단을 제공한다. 적층은 물리적 장벽을 사용하는 대안적인 방법에 대해 바람직하며, 그 이유는 저항성이 감소되고 전류가 그에 상응하여 증가되기 때문이다. 별첨개도, 적층 단계는 구성 요소의 다공성 특성 및 구조적 완전성을 파괴하지 않으면서 다공성 중합체 성분을 사용하여 수행될 수 있다. 적층이 다공성 분리기 구성 요소와 함께 사용되는 경우, 분리기가 중합체를 포함하는 것이 바람직하다.

적층 단계는 다른 중합체 성분 사이에 점착적 결합을 형성하여야 한다. 적층에 대한 적절한 조건의 선택은 사용된 특정 물질에 따라 달라진다. 특징에는 하기에 기재되어 있다.

목적은 층 사이의 물리적 계면을 제거하거나 또는 적어도 감소시키는 것이다. 중합체 점착성 또는 자가-부착성은 용 접착 면적을 증가시키거나 전류 면에 존재하는 중합체 층의 확산적 얽힘(interlacing)에 의해 촉진될 수 있다. 적층 공정은 물리적 계면, 확산적 얽힘 또는 그 양자에 의해 증가될 수 있다. 전기한 몇가지 바람직한 중합체 성분은 통상의 중합체 필름보다 더 압축적이다. 증가된 압축력은 압력이 접촉 면적을 증가시키는 데 보다 효과적이게 한다.

분리기를 2개의 전극에 대해 보호하는 것 이외에, 하나 이상의 전류 콜렉터가 각각의 전극에 부착되는 것이 바람직하다. 전류 콜렉터는 외부 접속부에 대한 배터리의 전극 각각의 접속부를 제공한다. 전류 콜렉터는 다양한 유형을 가지는데, 여기서 바람직한 유형은 전류 콜렉터를 전극에 부착하는 방법에 따라 달라질 수 있다.

예를 들어, 도1에 도시된 바와 같이, 전류 콜렉터(108)(110)는 배터리를 외부 접속부에 부착하기 위한 익스텐션 (112), (114)을 가진 얇은 금속 호일일 수 있다. 호일의 표면은 부착성을 증가시키기 위해 거칠게 될 수 있다. 대안적으로, 전류 콜렉터는 금속 그리드(예를 들어, 도3에 도시된 것)일 수 있다. 금속 그리드는 전극의 표면을 통과하여 전극에 대해 전류 콜렉터를 보호할 수 있다. 호일 시이트 또는 그리드는 전극을 분리기에 적용하기 전, 동시 또는 후에 전극에 적용될 수 있다. 호일 또는 그리드는 전극의 단지 일 부분 또는 전체에 걸쳐 연장될 수 있다.

또한, 전류 콜렉터는 중합체 전극내에 완전히 포함될 수 있다. 예를 들어, 전류 콜렉터는 중합체 전극의 2개의 사이트사이드에 게재될 수 있다. 대안적으로, 전극내에 완성된 전류 콜렉터를 생성하기 위해, 전극이 형성됨에 따라 전류 콜렉터는 중합체 조성물내에 위치할 수 있다. 예를 들어, 전극이 TPIT 공정에 의해 생성되는 경우, 필름은 전류 콜렉터상에, 바람직하게는 그리드 상에 압출될 수 있다. 대안적으로, 전류 콜렉터는 전류 콜렉터 및 하나 이상의 전극 필름을 한 세트의 날 롤러 등을 통해 통과시킴으로써 전극에 적용될 수 있고, 바람직하게는 화석제의 추출 단계 이전에 수행될 수 있다. 비교적 저압 및 중간 정도의 온도(바람직하게는 약 25 내지 약 170°C)를 사용하여 적층을 제조하는 것이 바람직하다.

전극을 분리기에 적용하는 것은 다양한 방법으로 수행될 수 있다. 이들 접근법은 열 적용법, 압력 적용법, 용제 적용법, 부착 적용법 또는 공압출법을 사용하는 것을 포함한다. 열 적용법, 용제 적용법, 부착 적용법은 약간의 압력을 가하는 것을 포함할 수 있다. 적용용으로 적합한 방법은 물질에 따라 달라진다. TPIT 성분에 있어서, 필름에서 화석제를 제거하는 동안 서로 긴밀하게 접촉하고 있는 필름 상대를 유지함으로써 필름은 용제 적용될 수 있는데, 이 방법은 예를 들어 참고로 본원 명세서 중에 포함된 미국 특허 제 4,863,792호에 개시되어 있다. 적용용 용제의 유효성은 용제가 중합체를 팽창시키는 정도에 따라 좌우되며, 개선된 적용은 증가된 팽창에 상응한다.

접착제를 사용하는 것은 일반적으로 전극에 전류 콜렉터를 적용시키는 데에만 적합하다. 접착제가 전극을 분리기에 적용시키는 데 사용된다면, 이는 이온의 유동을 방해할 수 있다. 바람직한 접착제는 전도성 판

소를 함유하는 폴리머 매트릭스 라렉스를 포함한다.

또한, 중합체 성분 중 2개 또는 3개의 모든 성분은 전극 물역터가 있거나 없거나 공압출될 수 있다. 이 중합체의 공압출은 물질이 TIPT 공정에 의해 제조되는 경우 바람직하게 수행될 것이다. TIPT 공정을 완료하기 위해, 전술한 바와 같이 이어서 공압출된 구조가 급냉되어 상 전이를 일으킬 수 있다.

배터리를 구성하는 데 사용되는 다른 바람직한 물질을 위한 바람직한 적용 기법은 하기 표에 제시되어 있다. 이들은 바람직한 접근법이며, 다른 조합들도 성공적인 결과를 얻으면서 가능할 수 있다.

[표 1]

| 전극 | 전극 물역터 |
|------|------------|
| PF | P, A |
| TIPT | H, A, E, P |

[표 2]

| | 분리기 | | |
|------|-------|-------------|----|
| 전극 | TIPT | TIPT(충전됨) | PF |
| PF | P | H, P | P |
| TIPT | S, CE | H, S, CE, P | P |

표 1과 표 2의 기호

H = 열

P = 압력

S = 용제

A = 접착제

E = 압출

CE = 공압출

E = 추가 처리 공정

시간을 배터리에 있어서, 증가된 성능에 대한 요구가 존재한다. 그러므로, 성능 특성이 최적화되는 것이 바람직하다. 전술한 물질이 이온 유동에 대해 우수한 다공성을 가지지만, 추가의 처리 공정이 이들 특성을 보다 개선시킨다는 것이 발견되었다.

먼저, 중합체 전극은 중합체의 용점 근처나 그 이상의 온도에서 가열될 수 있다. 놀랍게도, 이것은 다공성을 파괴하지 않는다. 대신에, 기공 크기가 커지면, 결과 시간이 감소되고 저항성도 감소된다는 것이 발견되었다. 이러한 변화는 일반적으로 중합체의 용점이나 그 이상에서 최대점에 도달할 때까지, 온도에 따라 증가한다. 이 최대점 이상의 높은 온도를 사용하는 것은 전극을 단지 부서지기 쉬운 상태로 한다. 유사한 처리 공정은 실리카에 의해 충전된 중합체 분리기와 같은 분리기 상에서 수행될 수 있다.

최상의 결과는 일반적으로 중합체의 용융 온도인 약 20 °C 이상 내지 약 20°C 이하에서 얻어진다. 중합체 전극을 표적 온도까지 가열하여 중합체의 유동이 일어나는 시간동안 가열하는 것이 바람직하다. 실험실적 평가에서, 약 10분의 시간은 오븐의 온도에서 필름이 평형화되어 중합체의 유동을 일으키기에 충분하다. 이 시간은 오븐으로부터 열의 불가피한 손실을 포함하는데, 이는 설정 지점에서 평형화되는 데 필요한 시간 및 개방에 기인한다. 연속적인 인라인 공정에 있어서, 더 짧은 체류 시간은 필름을 표적 온도로 가열하여 중합체를 유동시키는 데 충분한 시간일 수 있다.

또한, 중합체 전극은 전극의 공극 부피를 감소시키기 위해 충분한 압력하에서 롤러를 통해 전극을 통과시킴으로써 광택처리될 수 있다. 광택처리는 공극 부피를 감소시켜, 결과적으로 배터리의 용적 속도의 에너지 효율을 증가시키고 전도성을 증가시킨다. 또한, 광택처리는 중합체 필름을 가열한 결과 생성될 수 있는 부서짐을 감소시킬 수 있다.

전극이 열처리 및 광택처리되는 것이 바람직하다. TIPT 전극에 있어서, 열처리 및 광택처리는 희석제가 제거된 다음 이루어지는 것이 바람직하다. 대안적으로, 광택처리는 열처리 단계와 동시에 또는 그 전에 수행될 수 있다.

대안적으로, 열 처리 및/또는 광택처리는 적층후 배터리 구성 과정에서 수행될 수 있다. 배터리 구성의 처리 과정은 분리기의 공극 부피를 유의성있게 감소시키지 않는 것이 바람직하다. 이 처리 공정이 배터리 구성 과정에서 수행된다면, 분리기의 구성 요소는 입자를 포함하는 것이 바람직한다. 이는 압축 저항성을 분리기에서 부여하고 다공성이 손실되는 것을 방지한다. 또한, 열처리는 광택처리 전에 수행되는 것이 바람직하지만, 광택처리는 열처리와 동시에 또는 그 이전에 수행될 수 있다.

F. 활성화 및 사용

전해질을 최종 생성물에 포함시켜, 사용중에 배터리내로 이온의 유동을 제공한다. 전해질은 제조 공정중

에서 다양한 시점에 도입될 수 있다. 이러한 방식으로, 작동성 배터리는 적용 과정에 따라 제조될 수 있다.

대안적으로, 적층은 임의의 전해질의 존재없이 형성될 수 있다. 형성된 구조는 긴 저장 수명을 가지는데, 이는 전극내에 화학 반응을 일으킬 수 있는 미온 유동이 없기 때문이다. 이어서, 전해질이 활성화될 수 있는 층층 배터리로 첨가된다. 전극이 교체되지만 분리기가 다공성이라면, 전해질은 이것이 분리기의 공극을 통해 유동하여 전극과 분리기 사이의 전체 영역으로 혼입되기에 충분한 정도로 유동성인 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명의 배터리에 대한 구체적인 단편적인 투시도이다.

도2는 TIPT 공정에서 사용되는 열가소성 중합체/희석제의 온도-조절 플롯이다. 점선은 일정한 냉각 속도에 대한 온도-농도 플롯이다.

도3은 금속 그리드를 가진 전류 플렉터의 전면도이다.

도4는 고밀도 폴리에틸렌을 가진 음극을 보호하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서, 밀리암페어·시간/g (mAh/g)의 평균용량의 플롯이다.

도5는 초고분자량 폴리에틸렌을 가진 음극을 보호하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서, 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다.

도6는 폴리프로필렌을 가진 음극을 보호하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다. 일부 양극은 추가로 열처리 및/또는 광택처리되었다.

도7는 불소화 폴리비닐리덴을 가진 음극을 보호하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다. 일부 양극은 추가로 열처리되었다.

도8는 고밀도 폴리에틸렌을 가진 양극을 보호하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다. 일부 양극은 추가로 열처리 및/또는 광택처리되었다.

도9는 초고분자량 폴리에틸렌을 가진 양극을 보호하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서, 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다. 일부 양극은 추가로 열처리 및/또는 광택처리되었다.

도10는 폴리프로필렌을 가진 양극을 보호하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다. 일부 양극은 추가로 열처리 및/또는 광택처리되었다.

도11는 불소화 폴리비닐리덴을 가진 양극을 보호하도록 제조된 코인 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 평균 용량(mAh/g)의 플롯이다. 일부 양극은 추가로 열처리되었다.

도12는 TIPT 전극으로 제조된 3가지 전지에 대한 배터리 주기의 함수로서 mAh의 플롯이다.

도13A는 추출 후 광택처리된 HDPE, TIPT 양극 단면의 SEM 사진이다.

도13B는 추출 후 열처리된, 도13A에 도시된 것과 동일한 양극 단면의 SEM 사진이다.

도13C는 추출 후 열처리 및 광택처리된, 도13A에 도시된 것과 동일한 양극 단면의 SEM 사진이다.

도14A는 추출 후 추가의 처리를 받지 않은 HDPE, TIPT 양극 단면의 SEM 사진이다.

도14B는 추출 후 광택처리된, 도14A에 도시된 것과 동일한 양극 단면의 SEM 사진이다.

도14C는 추출 후 열처리 및 광택처리된, 도14A에 도시된 것과 동일한 양극 단면의 SEM 사진이다.

시시예

겔리 수치 측정

겔리 수치는 필름을 통한 공기 유동에 대한 저항성의 측정이다. 겔리 수치는 50 cc 또는 10 cc의 공기를 사용한 것을 제외하고는 ASTM 프로토콜 D726-98(1983, 1971에 재승인됨), 방법 A(섹션 4.2)에서 측정된 것과 같은 적당한 가스켓을 사용함)에 따라 평가하였다. 구체적으로, 이것은 124 mm의 수압에서 일정 용적의 공기가 필름의 영역을 통과하는데 걸리는 초 단위의 시간을 측정한 것이다. 겔리 수치를 평가하는데 있어서, 공기 유동은 필름의 6.4 cm² (1.0 in²)를 통해서 평가된다. 이어서, 필름은 2개의 플레이트 사이에서 클램프된다. 주어진 공기 유동량에 대한 시간을 실리더 상의 표지를 사용하여 전기적으로 판독한다.

포장 측정

포장은 ASTM F-316-80에 따라서 측정된 비와 같이, 필름에서 가장 큰 경로이다. 에탄올이 시험 액체로서 사용되었다. 액체는 필름의 기공을 충전하기 위해 사용된다. 필름을 통한 가장 큰 경로를 통해 유동이 기 포로서 일어날 때까지, 압력을 가한다. 시험 전지의 저압면에 연결되고 용에 잠긴 튜브로부터 기포가 관찰된다. 필요한 압력은 시험 액체의 표면 장력 및 가장 크기가 큰 경로에 의해 좌우된다. 시험 액체로서 에탄올을 사용한 미크론 단위의 포장은 에서 돌파(breakthrough)에서 9.25/압력(psi)에 상당한다.

저항성

시험에 1-80에 있어서, 필름의 표면에 서로 평행하게 놓인 2개의 1.5 cm 너비의 알루미늄 막대를 사용하여 인-플레인(in-plane) 전기 저항성을 측정하였다. 300 g/cm²의 압력이 되도록 막대의 상부에 중량을 가했다. 일반적으로 결과는 압력에 따라 좌우되었다. 2개의 알루미늄 막대 사이의 저항성은 표준 오름 측정

기름 사용하여 측정하였다. 하기 식을 사용하여 오음-cm 단위로 저항을 계산하였다.

저항=(인-플레인 저항성 × 필름의 너비 × 필름의 두께)/막대사이의 거리

실시예 1

고밀도 폴리에틸렌 음극-TIPT 공정

본산기를 사용하여 2487 g의 광유(일리노이주의 시카고에 소재하는 아모코 오일 컴퍼니에서 시판하는 수퍼라[®] 백색 광유 제31번) 및 789 g의 본산제로서 숙신아미드 유황유 첨가제(캘리포니아주의 샌 프란시스코에 소재하는 셰브론에서 시판)인 오로아 1200의 혼합물 중에 7095 g의 LiCoO₂(노스 캘리포니아주의 벤티메시에 소재하는 FMC에서 시판), 789 g의 VXC72 전도성 탄소(메사추세츠주의 빌레사카에 소재하는 카보트 코포레이션에서 시판)의 순서로 흡입시켜 본산액을 제조하였다. 본산기는 그것의 가장자리 상에 수직 돌기모양의 돌출부를 가진 평평한 디스크를 장착한 고전단 혼합 장치이다. 생성된 혼합물을, 1.3 mm 크로-강철 베이스를 80 rpm에 흡입하는 프리미어 밀로부터 1.5 L의 수평 밀에 통과시켰다. 밀은 약 0.5 L/분의 용과 속도로 1800 rpm의 일단 속도로 작동하였다. 생성된 본산액의 밀도는 1.860 g/cc였다.

밀도가 1.707 g/cc(25°C)인 밀 때까지 본산액을 반복해서 광유 중에 희석시켰다. 이어서, 본산액을 150°C로 가열하면서 본산기로 혼합하였고 약 20분간 150°C에서 유지시켰다. 이어서, 압축기의 공급 탱크로 이동시키기 전에 약 35°C로 냉각시켰다.

비스토프 공회전 2중 스크류 압출기(25 mm x 825 mm)의 제3 구간에서 주입구내로 본산액을 펌프하였다. 고밀도 폴리에틸렌 HDPE(피라에서 시판하는 89 9255 등급)를 1.35 lb/시의 속도에서 공급 구간(제1 구간)으로 계속하였고, 상기 본산액을 기어 펌프를 사용하여 95.0 cc/분의 근소한 속도로 펌프하였다. 공급 구간에서 시작한 압출기 양상은 380, 490, 490, 400, 330, 320, 330°F였고, 다이 온도는 330°F였으며, 스크류 속도는 120 rpm이었다. 32°C로 가열한 평탄한 주조 필름으로 8 인치의 디어를 통해 압출시켰다.

생성된 필름은 0.0122 인치의 두께를 가졌고, 삼원적으로 측정된 용 필름의 용과 속도는 22.7 lb/시였다. 그러므로, 실제 본산액 공급 속도는 21.4 lb/시였다. 이것과 본산액의 밀도로부터, 오일을 추출한 후 필름내 용 미립자의 함량은 91.1 중량%로 계산되었다.

용루엔으로 3회 10분간 세척하여 필름으로부터 오일을 추출하였다. 1회 세척시마다 약 1L의 용루엔이 너비가 7.0 인치, 길이가 12.0 인치의 필름 조각에 대해 사용되었다. 이어서, 필름을 건조 후드내에 걸어서 건조시켰다. 건조 후 두께는 약 0.0119 인치였다. 이 필름의 조각을 약 130°C에서 10분간 순환 공기 오븐내에서 필름을 건조함으로써 추가로 처리하였다. 오븐에서의 추가 처리를 하여 제조된 필름 및 추가처리 없이 건조된 필름상에서의 측정 결과는 하기 표에 제시되어 있다. 필름은 약 126°C의 HDPE 용점으로 가열하여 절리 수치가 유의성 있게 감소하였고 포집이 유의성 있게 증가하였다. 놀랍게도, 선형 수축은 단지 6.7 %였다.

[표 3]

| | 세척/건조 후, 열처리 전 | 130°C에서 10분간 열처리 후 |
|-------------|----------------|--------------------|
| 밀리퍼 | 11.9 | 11.1 |
| 질리(초/50 cc) | 421 | 175 |
| 포집(미크론) | 0.18 | 0.32 |
| 박분율 수축(길이) | - | 6.7 |
| 저항성(오음-cm) | 205 | 6.1 |

실시예 2

고분자량 폴리에틸렌 음극-TIPT 공정

하기 혼합물은 롤러 블레이드가 장착된 하이크 레오코드 시스템 40[™]를 사용하여 제조되었다. 광유(수퍼라[®] 백색 광유 제31번) 29.3 g을 혼합 챔버(누수를 방지하기 위해 샤프트를 테플론[®] 테이프로 감음)에 첨가하였다. 이어서, 50 rpm으로 교반하면서, 90 중량%의 LiCoO₂(FMC) 및 10 중량%의 VXC72 전도성 탄소(카보트)의 혼합물 53.2 g을 첨가하였다. 분말 혼합물을 첨가하는 동안, 혼합기의 온도를 주변 온도에서 150°C로 상승시켰다.

LiCoO₂ 및 전도성 탄소를 첨가한 후, 고분자량 폴리에틸렌, HDPE(텍사스주의 휴스턴에 소재하는 엑스트라-셀란스에서 시판하는 89 4132 등급) 1.34 g을 첨가하였다. 이어서, 혼합기를 밀폐하고 혼합 속도를 100 rpm으로 증가시켰다. 혼합물 15분간 계속하였다. 이 때, HDPE를 첨가하였다. 이어서, 용해된 혼합물을 혼합기로부터 제거하였다.

고형화된 혼합물 부분을 2장의 7 mm 폴리에스테르 필름사이에 놓은 후 2장의 알루미늄 플레이트 사이에 두었다. 혼합체를 둘러싸고 있는 알루미늄 플레이트를 150°C에서 커버 앞판 유압 가압기(인디애나주의 와비쉬에 소재하는 프래드 에스 카버 코포레이션에서 시판하는 모델 2518)내에 두었다. 100 mm의 끼움쇠를 폴리에스테르 필름 사이에 두어, 가압기의 밀폐를 방지하였다. 가압기는 6분의 시간에 걸쳐 점차적으로 밀폐되어, 가압기를 완전히 밀폐하기 전에 오일중에 혼합체를 재용해시켰다. 이어서, 100 psi를 사용하여 주변 온도로, 약 20°C에서 물에 침지시켜, 필름을 급냉하였다.

폴리에스테르 필름을 박리하고 전극위의 물을 닦았다. 실시예 1에 기재된 바와 같이 오일을 추출하였다.

오일을 추출한 후 생성된 필름은 0.01 인치 두께였다.

실시예 3

폴리프로필렌 용액-TIPT 공정

하기 혼합물은 폴리 블레이드가 장착된 하이크 레오코드 시스템 40th를 사용하여 제조되었다. 약 90 중량%의 LiCoO₂(FMC), 10 중량%의 VXC72 전도성 탄소(카보트) 및 광유(수퍼라[®] 백색 광유 제31번) 31.0 g의 건조 혼합물 59.4 g를 교대로 혼합 챔버에 첨가하면서 초기에 50 rpm으로 혼합하고 혼합물의 점도가 높아짐에 따라 rpm을 점차 증가시켰다. 이어서 폴리프로필렌, PP(엑사스주의 휴스턴에 소재하는 열에서 시작하는 DS 045 등급) 7.72 g를 첨가하였다. 가열을 시작하고 혼합물은 100 rpm으로 혼합하면서 230°C로 가열하였다. PP를 첨가한 후 31분경 일정한 토크에 도달한 것이 분명해졌을 때까지 혼합을 계속하였다. 혼합물이 뜨거운 상태를 유지하고 있을 때 혼합기로부터 제거하였다.

냉각된 혼합물 21.4 g부를 2장의 7 mm 폴리에스테르 필름(광유의 가벼운 피복재로 피복되어 가열 후 필름으로부터 혼합물의 제거를 촉진함) 사이에 놓았다. 혼합물과 폴리에스테르 시이트를 폴리에스테르 필름 사이의 10 mm의 피음새를 가진 커버 가압기내에 직접 배치시켜 가압기가 밀폐되는 것을 방지하였다. 혼합물을 압력을 가하지 않고 3분간 가열한 후, 5초간 40 psi를 사용하여 가압기를 해제시킨 다음 가압기를 개방하고 주변 온도에서 틀에 부쳐진 폴리에스테르 필름으로 생성된 필름을 접지시켜 급냉시켰다.

폴리에스테르 필름을 박리하고, 전극위의 필름을 닦고, 실시예 1에 기재된 바와 같이 롤루엔을 사용하여 오일을 추출하였다. 오일을 추출한 후 생성된 필름은 0.01 인치 두께였다.

실시예 4

탄소화 폴리비닐리덴 용액-TIPT 공정

VXC72 전도성 탄소의 6.22 g부를 분산기를 사용하여 94.8 g의 PC중에 혼합시켜 프로필렌 카보네이트(PC)의 점도를 증가시켰다. 이어서, 상기 혼합물(VXC72 전도성 탄소 2.11 g 및 PC 31.6 g) 33.7 g를 폴리 블레이드가 장착된 하이크 레오코드 시스템 40th의 혼합 챔버내로 이동시켰다. 혼합물을 혼합 챔버내에 배치한 다음, 79.8 g의 LiCoO₂를 첨가한 후 7.890 g의 탄소화 폴리비닐리덴, PVDF(엑사스주의 휴스턴에 소재하는 솔베이에서 시판하는 솔레프 1010 등급)를 실온에서 40 rpm으로 혼합하면서 첨가하였다. 이어서, 혼합 속도를 100 rpm으로 증가시키고 180°C로 가열을 시작하였다. 가열하면서, VXC72 전도성 탄소(카보트) 1.88 g를 추가로 첨가하였다. 가열을 시작한 후 15분후에 뜨거운 상태를 유지하면서 혼합물을 제거하였다.

필름의 일부를 2장의 폴리이미드 필름 사이에 두고, 폴리이미드 필름 사이의 10 mm의 피음새를 사용하여 150°C에서 커버 가압기내에 두었다. 3분동안 가열한 후, 5초간 100 psi를 사용하여 가압기를 밀폐하였다. 부쳐진 폴리이미드 필름으로 생성된 필름을 주변 온도에서 팔이온수에 침지시켜 급냉시켰다. 폴리이미드 필름으로부터 시이트를 쉽게 제거하였다. 가압된 필름을 레이저 블레이드를 사용하여 하부 폴리이미드 필름으로부터 제거하였다. 롤루엔 대신에 이소프로판올 알코올을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 같이 PC를 필름으로부터 추출하였다. 건조시킨 후, 필름의 두께는 0.011 인치였다.

아래 표에 제시된 바와 같이, 필름을 PVDF의 용점(177°C) 이상인 180°C에서 가열한 결과, 폴리 수치가 유의성 있게 감소하였고 포접이 유의성 있게 증가하였다.

[표 4]

| | 세척/건조 후, 열처리 전 | 180°C에서 10분간 열처리 후 |
|-------------|----------------|--------------------|
| 칼리퍼 | 10 | 10 |
| 길이(초/50 cc) | 101 | 23.5 |
| 포접(미크론) | 0.84 | - |
| 저항성(옴-cm) | 16 | 6.7 |

실시예 5

고밀도 폴리에틸렌 양극-TIPT 공정

폴리 블레이드가 장착된 하이크 레오코드 시스템 9000th를 사용하여 하기 혼합물을 제조하였다. 수퍼 에스 전도성 탄소(벨기에의 브뤼셀에 소재하는 엠. 엠. 엠. 카본) 1.46 g를 100°C의 혼합 챔버내에 부어 넣었다. 이어서, 50 rpm에서 혼합하면서 흑연/광유 혼합물 58.8 g를 혼합 챔버내에 부어넣었다. 분산기를 사용하여 HCB 6-28 흑연(뉴저지주의 파크 리지에 소재하는 알루미나 트레이딩 코퍼레이션에서 시판)을 광유(수퍼라[®] 백색 광유 제31번) 94.26 g 중에 혼합시켜 흑연/광유 혼합물을 제조하였다. 흑연/광유 혼합물을 혼합 챔버에 첨가하는 동안 점도가 증가하므로, 혼합 속도를 100 rpm을 증가시켰다.

이어서, HDPE(엑사스주의 라포르테에 소재하는 피니 오일 앤드 케미칼 코퍼레이션에서 시판하는 1285 등급) 7.86 g를 혼합물에 첨가하였다. HDPE를 함유한 혼합물을 230°C로 가열하였는데, 이는 약 10분에 걸쳐 일어났다. HDPE를 첨가한 후 전체 혼합 시간은 약 36분이었는데, 이는 정상 토크 상태에 도달하게 하는데 필요한 시간이었다. 생성된 혼합물을 뜨거운 상태로 혼합기로부터 제거하였다.

냉각한 후, 고체화된 혼합물 16.0 g를 7 mm의 폴리에스테르 시이트 사이에 두었다. 고체화된 혼합물을 보

유하도록 폴리메스테르 시이트를 폴리메스테르 시이트사이에 놓인 10 mm 피음쇄를 사용하여 160°C에서 카바 가압기에 두었다. 압력을 가하지 않고 가압기내에서 3분간 가열한 후, 50 psi를 사용하여 10초간 혼합물을 가압하였다. 부착된 폴리메스테르 시이트로 생성된 필름을 실온에서 물에 침지시켜 급냉하였다. 실시예 1에 제시된 바와 같이, 물루엔을 사용하여 필름으로부터 오일을 추출하였다.

실시예 6

초고분자량 폴리메틸렌 양극-TIPT 공정

먼저, MCB 6-28 폭면 26.89 g 및 수퍼 P(필기예의 브뤼셀에 소재하는 M. M. 카본) 1.47 g의 건조 혼합물은 스파틀러로 혼합하여 제조되었다. 이 혼합물의 일부와 광유(수퍼라 백색 광유 제31번)의 일부의 전체 37.1 g을 40°C의 물리 블레이드가 장착된 하이크 레오코드 시스템 9000의 혼합 챔버에 교대로 첨가하였다. 혼합물 첨가하는 동안, 교반 속도는 50 rpm이었다.

이어서, 초고분자량 폴리메틸렌 MCBPE(픽스트 셀리네스에서 시판하는 GUR 4132 등급) 1.55 g을 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 챔버의 온도를 150°C로 증가시키고 혼합 속도를 80 rpm으로 증가시켰다. MCBPE의 첨가를 종료한 다음, 10분간 혼합을 계속하였다. 생성된 혼합물을 뜨거운 상태로 혼합기로부터 제거하였다.

냉각한 후, 고체화된 혼합물 13.1 g을 7 mm의 폴리메스테르 시이트 사이에 두었다. 고체화된 혼합물을 보유히도록 폴리메스테르 시이트를 폴리메스테르 시이트 사이에 놓인 10 mm 피음쇄를 사용하여 160°C에서 카바 가압기 내에 두었다. 압력을 가하지 않고 가압기 내에서 3분간 가열한 후, 50 psi로 10초간 혼합물을 가압하였다. 부착된 폴리메스테르 시이트를 가진 생성된 필름을 실온에서 물에 침지시켜, 이를 급냉시켰다. 실시예 1에 제시된 바와 같이, 물루엔을 사용하여 필름으로부터 오일을 추출하였다. 후가의 열 처리를 하고 필름의 특성을 측정한 것과 후가의 열 처리 없이 필름의 특성을 측정한 결과가 표 5에 제시되어 있다.

[표 5]

| | 세척/건조 후, 열처리 전 | 130°C에서 10분간 열처리 후 |
|-------------|----------------|--------------------|
| 칼리퍼 | 6 | 6 |
| 굴리(초/50 cc) | 36.8 | 19.6 |
| 포장(미크론) | 0.60 | 0.93 |
| 저항성(오옴-cm) | 36 | 9.7 |

실시예 7

폴리프로필렌 양극-TIPT 공정

수퍼 에스 전도성 탄소를 100°C의 물리 블레이드가 장착된 하이크 레오코드 시스템 9000의 혼합 챔버내에 부어 넣었다. 50 rpm에서 혼합하면서 폭면/광유 혼합물 59.7 g을 혼합 챔버 내에 부어 넣었다. 분산기를 사용하여 MCB 6-28 폭면 83.3 g을 광유(수퍼라® 백색 광유 제31번) 91.9 g 중에 혼합시켜 폭면/광유 혼합물을 제조하였다. 폭면/광유 혼합물을 혼합 챔버에 첨가하는 동안 점도가 증가하므로, 혼합 속도를 100 rpm로 증가시켰다.

이어서, 폴리프로필렌, PP(열에서 시판하는 DS 5045 등급) 7.66 g을 혼합물에 첨가하였다. PP를 첨가한 후, 혼합물을 230°C로 가열하였는데, 이는 약 10분에 걸쳐 일어났다. PP를 첨가한 후의 전체 혼합 시간은 약 33분이었다. 생성된 혼합물을 뜨거운 상태로 혼합기로부터 제거하였다.

냉각한 후, 고체화된 혼합물 14.2 g을 7 mm의 폴리메스테르 시이트(방출을 촉진하기 위해 광유의 박막으로 피복됨) 사이에 두었다. 고체화된 혼합물을 보유히도록 폴리메스테르 시이트를 폴리메스테르 시이트 사이에 놓인 10 mm 피음쇄를 사용하여 160°C에서 카바 가압기 내에 두었다. 압력을 가하지 않고 가압기 내에서 3분간 가열한 후, 50 psi로 10초간 혼합물을 가압하였다. 부착된 폴리메스테르 시이트를 가진 생성된 필름을 주변 온도에서 물에 침지시켜, 이를 급냉하였다. 실시예 1에 제시된 바와 같이, 물루엔을 사용하여 필름으로부터 오일을 추출하였다.

후가의 열 처리를 하고 필름에 대해 측정한 결과 및 후가의 열 처리 없이 필름에 대해 측정한 결과가 표 6에 나타나 있다.

[표 6]

| | 세척/건조 후, 열처리 전 | 180°C에서 10분간 열처리 후 |
|-------------|----------------|--------------------|
| 칼리퍼 | 8.2 | 8.0 |
| 굴리(초/50 cc) | 32 | - |
| 포장(미크론) | 0.66 | - |
| 저항성(오옴-cm) | 8.96 | 1.5 |

180°C에서 10분간 가열한 후, 필름은 깨어지기 쉽게 되었다.

실시예 8

물소화 폴리비닐리덴 양극-TIPT 공정

KCB 6-28 곡면 91.37 g 및 프로필렌 카보네이트, PC(비스콘신주의 밀워키에 소재하는 알드리치에서 시판) 96.18의 혼합물은 분산기를 사용하여 제조되었다. 이 혼합물의 65.8 g부를 50°C의 폴리올레핀이 장착된 하마크 레오코드 시스템 9000의 혼합 챔버내로 이동시켰다. 이어서, 50 rpm에서 혼합하면서 분말화된 물소화 폴리비닐리덴 PVDF(솔베이사에서 시판하는 솔레프 1010 등급) 8.31 g를 첨가하였다. 온도를 180°C로 증가시켰다.

온도를 Cool 후, 추가량의 PVDF 4.156 g 및 수퍼 P 전도성 탄소 1.60 g의 순으로 첨가하였다. 이어서, 교반 속도를 100 rpm으로 증가시켰다. 첨가를 종료한 후 11분간 혼합한 후, 혼합 챔버를 150°C (약 3분)로 냉각하고 혼합물을 혼합기로부터 제거하였다.

냉각한 후, 고체화된 혼합물 12 g을 10 mm의 개울새가 2장의 폴리이미드 필름 사이에 삽입된 폴리이미드 필름 2장 사이에 두었다. 고체화된 혼합물을 보유한 폴리이미드 시이트를 150°C의 커버 가압기 내에 두었다. 압력을 가하지 않고 가압기 내에서 3분간 가열한 후, 50 psi로 10초간 혼합물을 가압하였다. 부착된 폴리이미드 시이트를 가진 생성된 필름을 주변 온도에서 알루미늄에 접지시켜, 이를 균질화하였다. PC를 주출하기 위해 이소프로필 알콜을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1에 제시된 바와 같이, 폴리이미드 필름을 제거하고 생성된 필름을 세척 및 건조하였다.

추가적 열 처리를 하고 필름에 대해 측정된 결과 및 추가적 열 처리 없이 필름에 대해 측정된 결과가 표 7에 나타나 있다.

[표 7]

| | 세척/건조 후, 열처리 전 | 180°C에서 10분간 열처리 후 |
|-------------|----------------|--------------------|
| 합리퍼 | 13 | 13 |
| 길이(초/50 cc) | 274 | 77 |
| 포점(미크론) | 0.21 | 1.85 |
| 저항성(옴-cm) | 2.97 | 0.69 |

실시예 9

HDFE를 보유한 배터리-TIPT 공정

코인 전지는 전술한 실시예 10에 기재된 바와 유사한 HDFE 음극 물질로부터 제조되었다. 필름을 롤무연으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 선택된 전지에 있어서, 최종 열 처리전에 실시예 1의 필름에 유사한 필름은 추가로 처리되었다. 전체 12개의 전지에 대해 각각 4가지 다른 처리 방법에 의해 생성된 필름을 사용하여 3개의 전지를 제조하였다.

12 인치 x 12 인치의 종합체 전극 필름을 4개의 동일한 조각으로 잘랐다. 제1 조각은 미처리되었다. 제2 조각은 뉴저지주의 노스 버건에 소재하는 힐리미어를 무배 앤드 플라스틱 매시너리 컴퍼니 인코포레이티드에서 시판하는 6 인치의 직경을 가진 강철 밀을 7회 통과시켜 광택처리하였다. 밀을 7회 통과하는 동안 밀내의 간격은 다음과 같이 설정되었다: 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4. 제3 조각은 135°C의 오븐에서 10분간 열처리되었다. 제4 조각은 제3 조각의 처리에 따라 열 처리된 후, 밀을 5회 통과시켜 광택처리되었다. 제4 조각의 광택처리시 간격은 다음과 같이 점차 감소되었다: 11, 10, 9, 8, 7.

4개의 처리된 시이트를 3개의 7.1 mm 직경을 가진 원형 전극으로 잘랐다. 음극은 약 15-17 mg의 중량을 가졌다. 3개의 리튬 만 전지를 이들 전극으로부터 제조하였다. 미처리된 전극으로부터 제조된 전지는 건조 성분의 용두율을 기준으로 하여 약 0.009 내지 약 -0.010 인치의 두께를 가졌으나, 광택처리된 전극으로부터 제조된 전지는 약 0.007의 두께를 가졌다. 알루미늄 전류 컬렉터를 종합체 음극에 인접하게 두었다. 분리기는 3/8 인치의 직경, 0.001 인치의 두께, 코트란 9711(미네소타주의 메일루드에서 소재하는 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니에서 시판)과 같은 시판되는 다공성 폴리에틸렌 컬렉터 및 구리 전류 컬렉터를 가지고 있었다.

모든 재단된 전극 및 분리기를 전해질의 비미알 중에서 최소 20분 이상 침지시켰다. 전해질은 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 등 용적 혼합물 중 1 M의 LiPF₆를 함유한다. 구성 요소를 음극 커버를 가진 양극 챔버에 두었다. 시각적 지시약 또는 불량한 음극성에 의해 약 10 psi 이하의 추가 전해질을 첨가하였다.

전지는, 먼저 170 mAh/g의 활성 물질의 용량으로 0.5 mA/cm²의 전류를 가진 4.30 볼트에서 충전되었다. 이어서, 전지를 0.5 mA/cm²에서 3.50-4.20 볼트로 순환시켰다. 충전 및 순환(cycling)은 제너레이션 3.0 소프트웨어로 작동되는 마이크로 시리즈 2000 배터리 시험기(오몰라호마주의 톨사에서 소재하는 마이크로 인코포레이티드에서 시판) 상에서 시험되었다. 각각의 유형의 동일한 전지로부터의 결과에 대한 평균을 내었다. 그 결과는 도 4에 도시되어 있다. 셀의 총 용량은 활성 물질 LiCoO₂의 6당 밀리암페어-시로 측정되었다. 실시예 10-16에서는 3개의 전지를 일반적으로 평균하였으나, 때로는 2개의 전지만을 제조하였다.

실시예 10

HDFE를 보유한 배터리-TIPT 음극

설시에 2에 기재된 바와 같이 필름을 제조하였다. 필름을 톨루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 세척 후 필름을 0.011 인치의 두께로 하였다. 이어서, 필름을 설시에 9에서와 같이 2종의 6 인치 직경 강철 롤 내에서 광택처리하였는데, 롤 내에서의 간격은 다음과 같이 감소되었다: 7.5, 5.0, 2.5, 1.0, 0.5, 0.0(롤 내의 간격 설정은 다시 설정되지 않았음). 광택 처리 후, 필름은 0.006 인치의 두께를 가졌다. 전극은 14.9 내지 15.6 mg의 중량을 가졌다.

설시에 9에서 기재된 바와 같이 배터리가 제조되었다. 전지의 총 용량을 측정하였다. 그 결과는 도 5에 나타나 있다.

설시에 11

PP를 보유한 배터리-TIPT 음극

필름을 설시에 3에 기재된 바와 같이 제조하였다. 필름을 톨루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 세척 및 건조한 필름을 0.008 인치의 두께를 가졌다.

건조된 필름을 추가의 처리를 위해 동일한 4개의 조각으로 잘랐다. 제1 조각은 추가의 처리를 받지 않았다. 제2 조각은 전술한 바와 같이 광택처리되었는데, 간격은 다음과 같이 인치 단위로 점차 감소되었다: 0.008, 0.007, 0.006. 제3 조각은 170°C에서 12분간 오븐에서 열처리되었다. 제4 조각은 제3 조각에 상당하도록 열처리되고 또한 광택처리되었는데, 여기서 간격은 다음과 같이 인치 단위로 점차 감소되었다: 0.010, 0.009, 0.008, 0.007, 0.006.

설시에 9에 기재된 바와 같이 각 음극 필름으로부터 배터리가 구성되었다. 다수의 방전/재충전 주기에 걸쳐서 배터리의 총용량을 측정하였다. 유사하게 처리된 전지 각 유형에 대한 결과를 평균내었다. 결과물 도 6에서 잘못하고 있다.

설시에 12

PMF를 보유한 배터리-TIPT 음극

필름을 설시에 4에 기재된 바와 같이 제조하였다. 필름을 이소프로필 알콜 중에서 3회 세척하여 PC를 제거하였다. 세척 및 건조한 필름은 0.011 인치의 두께를 가졌다.

추가의 처리를 위해 건조된 필름을 동일한 4개의 조각으로 잘랐다. 제1 조각은 추가의 처리를 받지 않았다. 제2 조각은 설시에 9에서 기재된 바와 같이 광택처리되었는데, 간격은 다음과 같이 인치 단위로 점차 감소되었다: 0.011, 0.010, 0.009, 0.008. 제3 조각은 180°C에서 10분간 오븐에서 열처리되었다. 제4 조각은 제3 조각과 동일하게 열처리되고 또한 광택처리되었는데, 여기서 간격은 다음과 같이 인치 단위로 점차 감소되었다: 0.014, 0.013, 0.012, 0.011, 0.009, 0.008.

설시에 9에 기재된 바와 같이 각 음극 필름으로부터 배터리가 구성되었다. 전지는 4개의 다른 음극 필름으로부터 구성되었다. 수회에 걸쳐 전지의 총용량을 측정하였다. 각 유형의 동일한 전지로부터 측정된 값을 평균내었다. 그 결과물 도 7에서 잘못하고 있다.

설시에 13

HDPE-TIPT 양극을 보유한 배터리

양극은 설시에 5에 기재된 바와 같이 제조되었다. 필름을 톨루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 세척 및 건조한 필름은 0.065 인치의 두께를 가졌다.

추가의 처리를 위해 건조된 필름을 2개의 동일한 조각으로 잘랐다. 제1 조각은 설시에 9에 기재된 바와 같이 광택처리되었는데, 롤러의 간격은 다음과 같이 점차 감소되었다: 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 및 간격 설정에서 2회 롤과에 대해서는 다음과 같이 감소되었다: 1, 0, -1. 제2 조각은 히트 건(heat gun) 마스터 히트 건 모델 HG-501A(워싱턴주의 라신에 소재하는 마스터 어플라이언스 코포레이션에서 시판)로 이 모델에 대해 최고 가열 온도는 260 내지 399°C로 가열되었다. 세척한 조각을 알루미늄 호일 배열(총)에 종이 롤업으로 고정한다 다음, 필름이 시각적으로 어두워지는 것이 관찰되고 조각이 수축될 때까지 가열하였다. 열처리에 소요된 시간은 약 20초였다. 더이상의 수축이나 색변화가 관찰되지 않을 때 가열을 종료한다.

배터리는 설시에 9에 기재된 바와 같이, 달리 처리된 2개의 필름으로부터 제조되었다. 중합체 양극을 구리 전류 콜렉터 근처에 두었다. 분리기는 코트론™ 9711 폴리메틸렌 콜렉터였다. 구리 전류 콜렉터에 인접한 리튬 디스크는 음극으로서 사용되었다. 모든 재단된 전극 및 분리기를 전해질의 바이알 용에서 최소 20분 이상 침지시켰다. 전해질은 메틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 등 용적 혼합물 중 1 M LiPF₆를 함유한다. 전극과 분리기 각각이 제거되어 습윤되었고 전지내로 조합되었다. 구조를 음극 커버를 가진 양극 캔 내에 두었다. 시각적 지시약 또는 불명한 습윤성에 기해 약 10 m 이하의 추가 전해질을 첨가하였다.

전지는, 먼저 360 mAh/g의 활성 물질의 용량으로 0.5 mA/cm²의 전류를 가진 4.30 볼트에서 장입되었다. 이어서, 전지를 0.5 mA/cm²의 전류에서 0.01-1.5 볼트로 순환시켰다. 각각의 유형의 동일한 전지로부터의 결과에 대한 평균을 내었다. 그 결과는 도 8에 도시되어 있다.

설시에 14

HDPE를 보유한 배터리-TIPT 양극

양극 필름 물질은 설시에 6에 기재된 바와 같이 제조하였다. 필름을 톨루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 세척 및 건조한 필름은 0.065 인치의 두께를 가졌다.

건조된 필름을 추가의 처리를 위해 동일한 4개의 조각으로 잘랐다. 제1 조각은 추가의 처리를 받지 않았

다. 제2 조각은 전술한 바와 같이 광택처리되었는데, 간격은 다음과 같이 mm 단위로 점차 감소되었다: 6, 5, 4, 3. 제3 조각은 136°C에서 10분간 열처리되었다. 제4 조각은 제3 조각과 동일하게 열처리되고 또한 광택처리되었는데, 여기서 간격은 다음과 같이 mm 단위로 점차 감소되었다: 5, 4, 3.

실시에 9에 기재된 바와 같이, 달리 처리된 각각의 양극 필름으로부터 배터리를 구성하였다. 전지의 총 용량은 수회의 방전/재충전 주기에 걸쳐 측정되었다. 동일하게 처리된 양극 필름으로부터 구성된 배터리에 대한 결과를 평균내었다. 그 결과는 도 9에 도시되어 있다.

실시에 15

PP를 보유한 배터리-TIPT 양극

실시에 7에 기재된 바와 같이, 양극 필름 용질을 제조하였다. 필름을 톨루엔을 사용하여 20분동안 3회 세척하였다. 세척 및 건조된 필름은 0.0065 인치 두께였다.

건조된 필름을 추가의 처리를 위해 동일한 4개의 조각으로 잘랐다. 제1 조각은 추가의 처리를 받지 않았다. 제2 조각은 실시에 9에 기재된 바와 같이 광택처리되었는데, 간격은 다음과 같이 mm 단위로 점차 감소되었다: 7, 6, 5, 4, 3(두번째 통과). 제3 조각은 136°C에서 10분간 열처리되었다. 제4 조각은 제3 조각과 동일하게 열처리되었다. 열처리 후에 제4 조각은 광택처리되었는데, 여기서 간격은 다음과 같이 mm 단위로 점차 감소되었다: 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2.

실시에 9에 기재된 바와 같이, 달리 처리된 각각의 양극 필름으로부터 배터리를 구성하였다. 전지의 총 용량은 수회의 방전/재충전 주기에 걸쳐 측정되었다. 동일하게 처리된 양극 필름으로부터 구성된 배터리에 대한 결과를 평균내었다. 그 결과는 도 10에 도시되어 있다.

실시에 16

PVF를 보유한 배터리-TIPT 공정

양극 필름은 실시에 8에 기재된 바와 같이 제조되었다. PC를 제거하기 위해 이소프로판 알콜로 상기 필름을 20분간 3회 세척하였다. 세척 및 건조된 필름을 0.012 인치 두께로 하였다.

건조된 필름을 조각들로 잘랐다. 제1 조각은 추가의 처리를 받지 않았다. 제2 조각은 180°C에서 10분간 오븐 내에서 열처리되었다.

필름의 각각의 조각은 실시에 9에 기재된 바와 같이 배터리를 제조하기 위해 사용되었다. 생성된 전지의 총용량을 측정하였다. 동일한 전지에 대한 측정 결과를 평균내었다. 그 결과는 도 11에 도시되어 있다.

실시에 17

폴리테트라플루오로에틸렌-PF 양극

1.6 g의 테플론 6C 상층의 폴리테트라플루오로에틸렌, PTFE(델리웨어주의 필링톤에 소재하는 두존사에서 시판) 및 40 g의 플로오리니트 FC-40 용제(미네소타주의 세인트 폴에 소재하는 3M에서 시판)과 함께 비이커 내에서 30 g의 XPS 등급의 석유 코크(옴라호마주의 폰카주에 소재하는 코노코에서 시판)를 혼합하였다. 125°F의 물 온도에 100 mm 간격의 롤 밀을 통해 물질을 통과시켰다. 생성된 덩어리를 3층으로 롤업하고 다시 처음 통과된 것과 90도 방향을 가진 밀에 다시 통과시켰다. 롤업, 90도 회전 및 분쇄 공정을 12회 반복하였다. 이어서, 생성된 웨브를 일정한 방향의 75, 50, 35 및 15의 연속적인 간격으로 밀을 통과시켰다. 이어서, 웨브를 일정한 방향의 100, 75, 50, 35, 20, 15, 10 및 7의 연속적인 간격으로 밀을 통과시켰다. 생성된 전극 물질은 방배 강제 기류 오븐에서 160°C로 건조하였다.

7.3 mm 직경의 원형 조각을 롤로부터 잘라서, 전극을 제조하였다. 원형 전극은 11.4 mg의 중량 및 250 마이크로미터의 두께를 가졌다. 이어서, 전극을 반대 전극으로서 금속 리튬, 및 2개의 전극 사이에 다공성 코트 란" 9711 분리기를 가진 표준 1225 크기의 코인 전지내에 두었다. 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 동용적 혼합물중에 1M의 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시킨 용액 30 마이크로리터부를 전해질로서 첨가하고, 전류 용량으로서 구리 및 알루미늄 디스크를 전지의 양의 면과 음의 면 각각에 두었다.

전지를 실온에서 -0.025 내지 1.0 볼트의 임계 전압 사이에서 충전시에 0.72 mA 및 방전시에 0.216 mA의 전류 속도로 반복하였다. 전지는 제1 탈산입시에 석유 코크의 중량을 기준으로 하여 93 mAh/g의 (mAh/g)의 특정 용량을 제공하였다. 이어서, 전지는 99% 이상의 용량 효율을 유지하면서 50회 이상 반복되었다.

실시에 18

폴리테트라플루오로에틸렌-PF 음극

45 g의 LiCoO₂(일본의 세이미 케미칼에서 시판), 3.5 g의 KS44흑연(뉴저지주의 레어본에 소재하는 필칼에서 시판), 1.50 g의 XC-72R 카본 블랙(카보트 코포레이션에서 시판), 1.58 g의 테플론 6C 및 36g의 플루오리니트 FC-40의 혼합물을 사용하여 실시에 17의 전극 제조 공정을 반복하였다. 이 물질로부터 잘라낸 원형의 전극은 직경이 7.3 mm, 중량이 21.3 mg, 두께가 250 마이크로미터였다.

실시에 17(Li-양극)과 동일한 구조를 사용하여 이 전극을 보유한 전지를 제조하였고, 이는 3.5 내지 4.2의 임계 전압에서 충전시 0.216 mA 및 방전시 0.72 mA의 일정한 전류 속도로 실온에서 반복(순환)되었다. 전극 물질은 제1회 산입에서 LiCoO₂의 중량을 기준으로 하여 132 mAh/g를 제공하였고 99% 이상의 용량 효율을 유지하면서 35회 이상 반복(순환)되었다.

실시에 19

적층 배터리(1)-PF 전극

설시예 17의 양극 물질을 2.5 cm x 5.4 cm의 직사각형 조각으로 잘랐다. 이 물질을 사각형으로 롤딩하고, 카번 가압기 내에 20,000 파운드의 힘을 사용하여 삽입된 구리로 연장된 금속 조각에 가압 부착시켰다. 연장된 금속 전류 컬렉터를 전극 돌출보다 약간 작은 크기로 재단하고 하나의 가장자리로부터 많이 연장되었다.

2조각의 음극 물질을 설시예 18에 기재된 바와 같이 음극 필름으로부터 재단하였다. 조각들은 2.5 cm²이었다. 이들 전극 조각은 10,000 파운드의 힘에 의해 서로에 가압 부착되었는데, 알루미늄에 의해 연장된 금속 전류 컬렉터를 2 조각사이에 삽입하였다. 알루미늄 전류 컬렉터는 음극 조각의 면적보다 약간 작게 재단되었으며, 하나의 면으로부터 연장된 필름 가졌다.

첨가된 셀리카를 50 중량% 함유하는 셀리카로 충전된 다공성 폴리에틸렌의 조각으로부터 분리기를 재단하였다. 셀리카로 충전된 폴리에틸렌을 재조하기 위해, 866 g의 제오락스™ 265 셀리카(에틸렌드주의 하브디 그레이스에 소재하는 제이 엠 후네 코포레이션에서 시판)를 순환 공기 오븐중 150°C에서 밤새 건조시켰다. 2 인치의 둘니로 된 혼합 헤드를 가진 분산기를 사용하여 건조된 셀리카를 2472 g의 광유(아모코에서 시판하는 수퍼10® 백색 광유 제31번) 및 1372 g의 스팅 80™(델리웨어주의 할말론에 소재하는 ICI 머메리카스 인코포레이티드에서 시판) 분산체의 혼합물에 첨가하였다. 약 140°C로 냉각한 다음, 혼합물을 공극액 탱크에 이동시키고, 설시예 1의 25 x 825 mm 미즐 스크류 알송기 상에서 82.7 cc/분으로 중간 구멍으로 펌프하였다. 피니 1265 HOPF는 1.53 lb/시로 공급 구멍내로 계속되었다. 필름 조성물은 실질적으로 출생된 전체 통과 속도 10.63 lb/시, 공지된 HOPF 공급 속도 및 공지된 분산 조성물로부터 계산되었다.

제품 인치당 100개의 5 mm 높이의 4면 피라미드를 가진 도안(제품 cm 당 15.5 피라미드)으로 32°C의 설정 지정 온도에서 도안화된 주조 필름으로의 압출에 의해 급냉되었다. 톨루엔 1 리터로 3회 세척하여 6 인치 x 2 인치의 조각으로부터 오일을 제거하였다. 추출된 두께는 0.0027 인치였고, 추출후의 두께는 0.0025 인치였다.

동일한 압출 공정으로부터 생성되었으나 버트웰 423을 사용한 오일의 추출 후 0.0046 인치의 두께를 가진 다른 필름 조각은 0.13 마이크로인의 포장을 가지며 172 초/55 cc의 걸리 수치를 가진 것으로 밝혀졌다. 이 필름을 순환 공기 오븐내 130°C에서 10분간 가열한 후, 두께는 0.0045 인치였고, 포장은 0.21 마이크로인였으며 걸리 수치는 61초/55cc였다. 이들 결과는 셀리카로 충전된 TPT 필름이 다공성의 손실없이 압출을 사용한 적층 처리에서 다공성 분리기와 동일하게 제조될 수 있음을 보여준다.

0.0025 인치 두께의 분리기 조각을 재단하여 음이온 조합체의 전체 영역과 약간 겹쳐지도록 하였다. 이 성분들을 정렬하여 분리기 및 음이온이 음이온 상에서 롤딩되어 음극 필름의 모든 표면이 음이온 및 분리기에 의해 반대되도록 하였다. 환원하면, 양극과 분리기를 2개로 롤딩하고 음극을 그 안에 포개놓는다. 양극과 양극 사이에 분리기를 가진 상기 조합체를 카번 가압기내에 5,000 파운드에서 가압 결합시켜 전지 구성 요소를 생성한다. 전지 구성 요소를 진공하에서 3시간동안 110°C로 건조시켰다.

상기 전지 구성 요소에 전해질을 첨가하여 전지를 완성하였다. 전해질을 첨가하기 위해, 전지 구성 요소가 그것의 원래 건조 중량의 25%를 흡수할 때까지 50 부피%의 에틸렌 카보네이트 및 50 부피%의 디메틸 카보네이트의 혼합물에 리튬 비스(파클루오로에틸)설포네 이미다염(미네소타주의 세인트 폴에 소재하는 3M에서 시판) 1 물질을 용해시킨 용액중에 전지 구성 요소를 두었다. 생성된 전기화학적 전지(EC)는 0.6cc의 용액 및 1.82 g의 습윤 중량을 가졌다. EC는 전기적 말단을 제공하기 위해 얇은 말단부를 가진 3 mm의 폴리에틸렌 필름으로부터 재조된 파우치 중에서 열로 밀봉되었다.

상기 조합된 배터리는 4.2 내지 2.75 볼트의 일계 전압에서 일정한 13 mA의 전류에서 순환되었다. 배터리는 52.6 mAh의 용량 및 182.3 mAh의 초기 방전시 에너지를 제공한다. 이는 EC의 차수들 기초로 할 때 300 Wh/L의 용적 에너지 및 100 와트-시/Kg(Sh/Kg)의 특정 에너지로 번역된다. 놀라운 결과는 에너지 저장 용량 레벨이 외부의 높은 압력에 의해 작동하는 액체 전해질 전지 내에서 얻어진다는 것이다. 일정한 전류 충전은 30분동안 4.2 볼트에서 재해되었다. 얻어진 전압으로부터 측정된 다양한 시간 간격에서 오음 cm² 단위의 전지의 임피던스(Impedance)는 하기 표로 나타낸다:

완화시간(relaxation time) 면적 특이적 임피던스(Area Specific Impedance; Ωcm^2)

| | |
|---------|-----|
| 10 나노-초 | 30 |
| 1초 | 35 |
| 1분 | 55 |
| 30분 | 130 |

상기 임피던스 수치에 의해 나타난 바와 같이, 전지의 내부 저항은 시간되는 리튬 이온 배터리에 필적할 만 하지만, 높은 압력에 대한 요구가 없다. 배터리는 96% 이상의 물을 효율을 유지하면서 50회동안 반복되었다.

설시예 20

적층 배터리(2)-PF 전극

설시예 17 및 18 각각으로부터 양극 물질 및 음극 물질을 15 cm x 5 cm의 조각으로 재단하였다. 분리기로 시 사용하기 위해, 셀리카로 충전된 PTFE 웨브(미네소타주의 세인트 폴에 소재하는 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니에서 시판하는 엘포어™)의 유사한 크기의 조각을 미소프로필 알콜 및 물의 50:부피% 혼합물로 포화시킨다. 포화된 셀리카로 충전된 PTFE 웨브를 7 mm의 간격으로 설정된 광학처리 필름의 넓을 롤

과시켰다. 이것은 약 0.023 내지 약 0.011 인치로 물결의 두께를 감소시켰다. 구조체를 7 mm 간격으로 설정된 광학처리 밀의 날을 통해 통과시킴으로써 양극 분리기 및 음극 용출 함께 적용시켰다. 생성된 적용은 340 마이크로인치의 두께를 가졌고, 개개의 층은 층을 잡아당김으로써 분리될 수 없었다.

새로운 레이저 블레이드를 사용하여 가장 자리상에 3.3 cm인 사각형 전지 구성 요소를 적용으로부터 재단하였다. 나일 및 알루미늄 호일 전류 수거기를 한 면으로부터 면장된 막 영역을 가진 가장 자리상에 3.1 cm로 재단하였다. 나일은 전지 구성 요소의 양극 쪽에 사용되고 알루미늄으로 연결된 금속은 음극 쪽에 사용된다. 카본 블랙(콘덕텍스 975)을 폴리메틸렌 라텍스와 혼합시켜 제조된 전도성 전착재로 각각의 호일의 한 면위를 도색하였고 공기 건조하였다. 전류 수거기를 적절히 배치하고 고체 PTFE 필름층 전극 적용/전류 수거기의 샌드위치 구조의 어느 한 면위에 배치하였다. 전지 구조체를 열 적용기를 통과시켜 폴리메틸렌계 전도성 전착재를 통해 각각의 전극으로 전류 수거기에 대해 밀봉하였다. 가장 외부의 고체 PTFE 필름은 박리자로서 작용하였다.

생성된 전지 구성 요소를 글로브 박스내 진공하에서 약 3시간동안 110°C에서 건조시켰다. 이어서, 마르코니로 충전된 글로브 박스(glove box)내에는, 전지의 구성 요소는 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트 각각을 50 부피부피간 용제 중에 1몰의 리튬 비스(퍼플루오로메틸에틸)설폰 나트륨(미네소타주의 세인트 폴)에 소제하는 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니에서 시판)를 용해시킨 용액중에 침지시켰다. 전해질을 보유한 전지의 용량은 건조시 0.59 g이고, 습윤시 0.91 g이었다. 글로브 박스내에 유지하면서, 활성화된 전지를 커버가 있는 유리 접시내에 두고, 배터리 사이클러에 대해 용출한 전류 밀도(터에 의해 연결시켰다). 조립된 전지는 28 밀리암페어의 전류를 가지고 4.2 볼트의 전기를 띄었다. 이어서, 전지를 2 내지 20회 주리로부터 98% 이상의 평균 용량 효율로 4.2 내지 2.75 볼트로 20회 동안 반복하였다.

설시예 21

적층 배터리(3)-PF 전극

설시예 17에서의 양극 물질을 가장 자리에서 2 x 3.3 cm로 재단하였다. 2개의 양극의 사각형은 하기 설시예 25에 기재된 바와 같이 전도성 전착재로 도색되었고, 구리 호일을 삽입한 반대쪽 면 위는 가열되었고 60°C에서 건조되었다. LiNiO₂ (NC)의 배제머시에 소제하는 FMC 코포레이션에서 시판)를 사용한 것을 제외하고는 설시예 18에서 제조된 바와 같이 음극 물질을 가장 자리에서 2 x 3.2 cm로 재단되었다. 음극의 사각형들, 양극 사각형에 대해 기재된 바와 같이 알루미늄 호일 전류 밀도(터에 부착하였다. 설시예 20에 기재된 바와 같이, 설리카로 충전된 분리기는 가장 자리에서 3.8 cm²로 재단되었다. 양극, 분리기 및 음극 구성 요소를 함께 적용하여, 박리자로서 작용하는 전지 조립체의 각각의 면 위에 고체 PTFE 필름의 사이드를 보유한 150°C로 가열된 알반 사이에 100 파운드의 힘으로 15초간 가압함으로써 전지 조립체를 제조하였다.

생성된 전지 구성 요소를 글로브 박스내 진공하에서 약 17시간동안 70°C에서 건조시켰다. 이어서, 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트 각각을 50 부피부피간 용제 중에 리튬 비스(퍼플루오로메틸에틸)설폰 나트륨(미네소타주의 세인트 폴)에 용해시킨 1몰 용액중에 전지 조립체를 침지시켰다. 전해질을 보유한 전지의 용량은 건조시 1.00 g이고, 습윤시 1.28 g이었다. 활성화된 전지를 커버가 있는 유리 접시내에 두고, 배터리 사이클러에 대해 용출한 전류 밀도(터에 의해 연결시켰다).

전지를 24 mAh의 전류로 4.0V 전압으로 충전하였다. 이어서, 전지를 2 내지 20 주기 동안 약 90% 이상으로 충전된 평균 용량 효율로 4.0 내지 2.75 볼트로 20회 순환시켰다. 전지의 초기 충전은 임피던스 분할 분석기를 사용하여 개방 순환에서 임피던스의 특징을 밝혀하였다. 오음의 저항을 4.1 오옴에서 측정하였다. 클램프를 사용하여 전지를 압축하였고 오음의 저항은 다시 4.1 오옴으로 밝혀졌다. 실험 결과는 전지가 낮은 내부 저항을 나타낸다는 것을 보여주는 데, 상기 저항은 외부의 높은 압력의 적용에 의해 향상되지 않는다.

설시예 22

적층 배터리(4)-T1PT 전극

활성 물질로서 XP3 석유 코크(오글라호마주의 폰카시에 소재하는 코노코에서 시판)를 사용한 것을 제외하고는 설시예 50에 기재된 바와 동일하게 가장 자리에서 2 x 3.3 cm로 재단하였다. 양극 및 음극의 사각형은 설시예 21에 기재된 바와 같이 전류 밀도(터에 대해 보호되어 양극 및 음극 구성 요소를 제조하였다. 설시예 20에 기재된 바와 같은 설리카로 충전된 분리기는 가장 자리에서 3.8 cm²로 재단되었다. 양극, 분리기 및 전극 구성 요소는, 150°C로 가열된 알반 사이에 100 파운드의 힘으로 15초간 가압함으로써 전지 조립체내에 적용되었다.

생성된 전지 구성 요소를 글로브 박스내 진공하에서 약 17시간동안 70°C에서 건조시켰다. 이어서, 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트 각각을 50 부피부피간 용제 중에 리튬 비스(퍼플루오로메틸에틸)설폰 나트륨(미네소타주의 세인트 폴)에 용해시킨 1몰 용액중에 전지 조립체를 침지시켰다. 전해질을 보유한 전지의 용량은 건조시 0.93 g이고, 습윤시 1.15 g이었다. 활성화된 전지를 커버가 있는 유리 접시내에 두고, 배터리 사이클러에 대해 용출한 전류 밀도(터에 의해 연결시켰다. 전지를 8 mAh의 전류로 4.2V 전압으로 충전하였다. 이어서, 전지를 2 내지 20 주기 동안 약 90% 이상으로 충전된 평균 용량 효율로 4.0 내지 2.75 볼트로 20회 순환시켰다.

설시예 23

적층 캐터리(5)-T1PT 전극

양극을 제조하기 위해, 비미커내에서 20, 31 g NCMB 6-10 탄소(뉴저지주의 파크 리지에 소재하는 알루미나 트래이딩 컴퍼니에서 시판) 및 슈퍼 에스 전도성 탄소(캘리포니아의 브뤼셀에 소재하는, 비미 커브에서 시판)를 스파클러로 화학물질을 혼합하여 건조 혼합물을 제조하였다. 건조 혼합물의 일부를 광유(아모코의 슈퍼라 백색 광유 제31번) 중 20.6 g의 일부와 함께 교대로 실온에서 50 rpm으로 작동하는 볼러 블러

이드가 장착된 하야크 예오코드 시스템 40"의 혼합 챔버에 첨가하였다. 이어서, 온도를 270°C로 가열하면서 HDPE(피나에서 시판하는 9255, 피나에서 시판하는 1285 등급)를 점차 가하였고 혼합 속도를 100 rpm으로 올렸다. HDPE 첨가를 시작한 지 30분이 지나면, 혼합기를 약 3분에 걸쳐 270°C에서 230°C로 냉각시켰다. 이어서, 혼합기를 개방하고 용융물을 뜨거운 상태에서 제거하였다.

고체화된 용융물의 일부를 180°C에서 5분간 커피 가압기내에서 PET 시이트 사이에 0.015 인치의 블레이드를 사용하여 0.007 인치의 PET 커피 시이트 사이에 두었다. 이어서, 가압기를 100 psi에서 10초간 사용하여 완전히 평탄시켰다. 부착된 PET커피 시이트로 생성된 필름은 실온에서 열의 용기중에 침지시킴으로써 냉각되었다. 오일을 함유하는 필름은 약 0.014 인치 두께였다.

양극 필름은 물루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 건조 후, 양극 필름은 실시예 13에 기재된 것과 같이 열 건조로 열처리되었다. 구리 EXMETTM (코네티컷주의 노가터크에 소재하는 EXMET 코포레이션에서 시판)를 양극 필름에 맞도록 재단하였다. 열 처리된 필름 및 그에 상응하는 cc를 접촉하도록 배치하고(초기 두께 0.0185 인치), 이어서 실시예 9에서와 같이 광택처리하였다. 여기서, mm 단위의 간격은 다음과 같이 점차 감소되었다: 18, 17, 5, 13, 11, 9, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 2(두번째 통과). 광택처리 후, 필름/cc 복합체는 0.0115 인치의 두께를 가졌다.

양극을 합성하기 위해, 55.62 g의 LiCoO₂ (FMC 코포레이션에서 시판) 및 6.18 g의 VXC72 전도성 탄소(카보트 코포레이션에서 시판)를 비미커 내에서 스파틀러로 혼합하여 건조 혼합물을 제조하였다. 건조 혼합물의 일부를 팜유(마모코의 수퍼라 백색 팜유 제31번) 중 26.2 g의 알부와 함께 교대로 롤러 블레이드가 장착된 하야크 예오코드 시스템 40"의 혼합 챔버에 첨가하였다. 이어서, 온도를 270°C로 가열하면서 HDPE(피나에서 시판하는 9255, 피나에서 시판하는 1285 등급)를 점차적으로 첨가하였다. HDPE 첨가를 시작한 지 30분이 지나면, 혼합기를 약 3분에 걸쳐 270°C에서 230°C로 냉각시켰다. 이어서, 혼합기를 개방하고 용융물을 뜨거운 상태에서 제거하였다.

고체화된 용융물의 일부를 180°C에서 커피 가압기내에서 PET 시이트 사이에 0.015 인치의 끼움새를 사용하여 0.007 인치의 PET 커피 시이트 사이에 두었다. 이어서, 가압기를 100 psi에서 10초간 사용하여 완전히 평탄시켰다. 부착된 PET커피 시이트를 보유한 생성된 필름은 실온에서 열의 용기중에 침지시킴으로써 냉각되었다. 오일을 함유하는 필름은 약 0.009 내지 0.010 인치 두께였다.

음극 필름은 물루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 필름의 두께는 0.014 인치였다. 건조 후, 음극 필름은 실시예 13에 기재된 것과 같이 열 건조로 열처리되었다. 알루미늄 EXMETTM (코네티컷주의 노가터크에 소재하는 EXMET 코포레이션에서 시판) 전류 플렉터를 음극 필름에 맞도록 재단하였다. 열 처리된 필름 및 그에 상응하는 cc를 접촉하도록 배치하고(초기 두께 0.010 인치), 이어서 실시예 9에서와 같이 광택처리하였다. 여기서, mm 단위의 간격은 다음과 같이 점차 감소되었다: 10, 9, 7, 5, 3, 2, 2(두번째 통과). 광택처리 후, 필름/cc 복합체는 0.0075 인치의 두께를 가졌다.

분리기는 실시예 19에서와 같이 제조되었다. 추출전 두께는 0.0032 인치이고 추출후 두께는 0.002 인치였다.

분리기를 5 인치 x 2 인치의 조각으로 재단하였다. 양극 및 음극은 4.5 인치 x 1.5 인치의 조각으로 재단하였다. 분리기를 조합물로부터 외부로 향한 전류 플렉터를 가진 양극 및 음극 사이에 두었다. 남은 분리기는 4개의 면 모두에 걸쳐있다. 그 조합물은 0.021 인치의 두께를 가졌다. 조합물을 실시예 9에 기재된 것과 동일한 밀로 간격 설정을 각각 16.5 mm 및 13 mm로 하여 2회 광택처리하였다. 우수한 부착성이 관찰되었다. 적층 조합물은 레이저 블레이드를 사용하여 탈적층될 수 없었으며 구별되는 완전한 층을 얻었다. 적층된 조합물을 50 부피%의 에틸렌 카보네이트 및 50 부피%의 디메틸 카보네이트의 혼합물을 함유하는 자야(Jar)에 7일간 두었다. 적층의 결합은 용제에 의해 영향을 받지 않았다.

실시예 24

TiPT 양극 및 음극

열처리된 광택처리된 양극은 실시예 13에 기재된 바와 같이 제조되었다. 음극 필름은 실시예 9에 기재된 바와 같이 제조되었다. 음극 필름은 물루엔으로 20분간 3회 세척하여 오일을 제거하였다. 건조 후, 음극 필름을 실시예 13에 기재된 바와 같이 히드 건조로 열처리하였다. 이어서, 열처리된 필름을 실시예 9에 기재된 바와 같이 광택처리하였는데, 여기서 mm 단위의 간격은 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 2(두번째 통과)와 같이 점차 감소하였다. 광택처리 후, 필름은 0.0076 인치의 두께를 가졌다.

3개의 배터리가 구성되었다. 각각의 양극은 14.3 mg, 14.3 mg 및 14.6 mg의 중량을 가지고, 0.0075, 0.00765 및 0.0077 인치의 두께를 가졌다. 분리기는 실시예 13에 기재된 것과 동일하였다. 전극은 직경이 7.1 mm가 되도록 재단되었고, 분리기는 직경이 3/8 인치가 되도록 재단되었다.

전극과 분리기를 20분간 전해질에 침지시킨 다음 습윤한 것을 조립했다. 전지를 다음 순서로 조립하였다: 음극 편, 알루미늄 전류 플렉터, 음극, 분리기, 양극, 구리 전류 플렉터 및 양극 커피. 불활성 습윤이 욕 안으로 식별되었을 때, 약 10 마이크로리터 이하를 첨가하였다. 전지를 하기와 같은 2.6 내지 4.2 볼트로 순환되었다.

| | |
|--------|------------------------|
| 주기 1-4 | 0.5 mA/cm ² |
| 주기 5 | 1 mA/cm ² |
| 주기 6 | 2 mA/cm ² |
| 주기 7 | 6 mA/cm ² |

주기 8 10 mA/cm²

주기 9 20 mA/cm²

주기 10-100 0.5 mA/cm²

주기 5-9는 속도 용량 시험을 포함하였다. 순환의 끝과는 도12에 나타나 있다.

실시예 25

전도성 전착제-전류 밀렉터를 가진 전극의 결합

제조자에 의해 산기가 수산화나트륨으로 중화된 자이크텐-N⁺(시메테주 카가구 컴퍼니에서 시판) 플리에틸렌 라텍스 300 g에 31.2 g의 컨덕텍스™ 975를 점진적으로 첨가하여 첨가하면서 분산기내에서 혼합하였다. 첨가가 완료된 후, 혼합물을 약 5분간 약 6000 내지 약 7000 rpm으로 전단시켰다.

HDP 용액의 4.25cm²의 직사각형을 실시예 1에 기재된 바대로 제조하였다. 용액은 약 0.106 내지 약 0.006 인치의 초기 두께로 광택처리되었다. 광택처리된 전극은 한 장의 알루미늄 호일과 접촉하도록 배치하였다. 2개의 호일을 통한 저항은 10,000 옴으로 측정되었다. 이어서, 전도성 집착제 혼합물의 일부를 호일의 한면위에서 슬롯하여 박층을 형성하였다. 호일의 집착제로 피복된 면은 HDP 용액에 노출하여 배치되고 강철 실린더 및 손의 압력에 의해 강하게 가압되었다. 생성된 복합체 구조를 60°C의 강제 기류 오븐에서 건조시켰다. 복합체에서 호일 및 전극 필름사이의 부착은 우수한 것으로 밝혀졌다. 복합체를 통한 저항은 2000 옴으로 밝혀졌다.

실시예 26

SEM 사진

HDP로부터 제조된 양극에 대한 대표적인 SEM 사진이 도 13 및 14에 도시되어 있다. 도13의 3개의 미소사진은 광택처리된 샘플, 열처리된 샘플 또는 열처리 및 광택처리된 동일한 샘플들 사이에 비교를 제공한다. 유사하게, 도4의 3개의 미소사진은 추가의 처리였거나, 광택처리되었거나 또는 광택처리 및 열처리된 동일한 샘플들 사이에 비교를 제공한다.

전술한 구체에는 대표적인 예시의 목적이며, 본 발명을 제한하는 것은 아니다. 본 발명의 추가적인 구체에는 특허청구범위의 범위에 속한다.

(5) 청구의 범위

청구항 1

적층(laminate)를 포함하는 배터리에 사용하기 위한 제품으로서, 상기 적층이

(a) 제1 중합체 전극 및 제2 중합체 전극 사이에 위치한 다공성 중합체 분리기(separator)로서, 상기 전극 중 하나 이상이 다공성 중합체 매트릭스를 포함하고, 상기 전극 중 하나 이상이 약 200 옴-cm 내지 약 0.1 옴-cm의 저항을 가지는 다공성 중합체 분리기; 및

(b) 리튬염 전해질을 포함하는 제품.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 중합체 전극 및 상기 제2 중합체 전극이 다공성 중합체 매트릭스를 포함하는 제품.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전극 중 하나 이상이 다공성 중합체 매트릭스를 포함하고, 상기 다공성 중합체 매트릭스는 열가소성 중합체, 전기 전도성 입자 및 산화환원 활성 입자를 함유하며, 상기 산화환원 활성 입자 및 상기 전기 전도성 입자가 화학적으로 구별되는 제품.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전극 모두가 다공성 중합체 매트릭스를 포함하고, 상기 전극 중 하나는 음극(cathode) 활성 물질을 포함하고, 다른 하나의 전극은 양극(anode) 활성 물질을 포함하는 제품.

청구항 5

제1항에 있어서,

한 쌍의 전류 밀렉터(collector)를 추가로 포함하고, 상기 전류 밀렉터 중 하나가 상기 각각의 전극과 전기적으로 접촉하고 있는 제품.

청구항 6

중합체 분리기가 전극 사이에 위치하도록 한 쌍의 중합체 전극과 중합체 분리기를 함께 적층시키는 단계 및 포함하는 배터리 성분의 제조 방법으로서, 상기 중합체 전극의 하나 이상의 구성 요소가 다공성 중합

체를 포함하는 방법.

청구항 7

제12항에 있어서,

상기 중합체 분리가 다공성 중합체 구성 요소를 포함하는 방법.

청구항 8

중합체 화합물 및 약 2 내지 약 15 중량%의 전도성 입자를 포함하며, 약 20 내지 약 60 %의 공극 부피 및 5 마이크로미터의 최대 기공 크기를 가지는 다공성 중합체 전극.

청구항 9

다음을 포함하는 다공성 중합체 음극:

(a) 중합체 화합물;

(b) 음극 활성 물질을 포함하는 전기 절연성 또는 반전도성 입자 약 60 내지 약 94 중량%; 및

(c) 전기 전도성 입자 약 1 내지 약 15 중량%.

청구항 10

다음을 포함하는 분리형 다공성 중합체 양극:

(a) 중합체 화합물;

(b) 양극 활성 물질을 포함하는 입자 약 60 내지 약 94 중량%; 및

(c) 상기 양극 활성 물질과 화학적으로 구별되는 전기 전도성 입자 약 1 중량% 이상.

청구항 11

중합체, 산화환원 활성 입자, 상기 산화환원 활성 입자와 화학적으로 구별되는 전기 전도성 입자, 및 상 전이를 일으키기 위한 용해성의 화석제를 포함하는 조성물을 냉각시키는 단계를 포함하는 다공성 중합체 전극의 제조 방법으로서, 상기 중합체는 폴리프로필렌, 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-퍼플루오로-(프로필 비닐 에테르)) 또는 불소화 폴리비닐리덴을 포함하는 방법.

청구항 12

다공성 중합체 물질의 제조 방법으로서, 다공성 중합체 물질의 구조적 완전성을 거의 변화시키지 않고 물질의 기공 크기의 분포를 좁히기에 충분한 시간동안 상기 중합체의 용융 온도인 약 20°C 이하의 온도로 상기 물질을 가열하는 단계를 포함하며, 상기 중합체는 약 25 부피% 이상의 입자를 함유하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 다공성 중합체 물질을 광택처리하여 공극 부피를 감소시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

다공성 중합체 전극의 제조 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법:

(a) 음극제, 황운성 피브릴(fibril)-형성 중합체 및 산화환원 활성 입자의 혼합물을 제조하는 단계로서, 상기 혼합물은 용전 함상성을 가지며 상기 음극제는 미립자의 흡수 및 흡착 용량을 적어도 3 중량% 만큼 초과하는 양으로 존재하는 단계;

(b) 상기 중합체의 초기 피브릴화를 일으키기에 충분한 시간 및 온도에서 상기 혼합물을 강하게 혼합시키는 단계; 및

(c) 상기 중합체의 추가적인 피브릴화를 일으키기 위해, 일정한 시간 및 온도로 유지된 광택처리용 롤내의 간격 사이에서 상기 덩어리(mass)를 2회 광택처리하는 단계로서, 이 단계를 반복하여 독립된 내인성 시이트(self-supporting tear resistant sheet)를 제조하는 단계.

청구항 15

폴리에틸렌 리텍스 및 탄소 입자를 포함하는 전도성 접착제.

도면